



HAL
open science

Synthèse et propriétés d'hydrogels supramoléculaires stimulables

Sandrine Laquerbe

► **To cite this version:**

Sandrine Laquerbe. Synthèse et propriétés d'hydrogels supramoléculaires stimulables. Polymères. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS140 . tel-03613964

HAL Id: tel-03613964

<https://theses.hal.science/tel-03613964>

Submitted on 19 Mar 2022

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.

Sorbonne Université

ED 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (SIMM)

Synthèse et propriétés d'hydrogels supramoléculaires stimulables

Par Sandrine LAQUERBE

Thèse de doctorat de Chimie et Physico-chimie des Polymères

Dirigée par Nicolas SANSON et Patrick PERRIN

Présentée et soutenue publiquement le 17 septembre 2021

Devant un jury composé de :

Valérie RAVAINÉ	Professeur à Bordeaux INP	Rapporteur
Catherine AMIEL	Professeur à l'Université Paris Est Créteil	Rapporteur
Florence AGNELY	Professeur à l'Université Paris-Saclay	Examineur
Laurent BOUTEILLER	Directeur de Recherche CNRS	Examineur
Patrick PERRIN	Professeur à Sorbonne Université	Directeur
Nicolas SANSON	Maître de Conférences à Sorbonne Université	Co-directeur
Frédéric KANOUI	Directeur de Recherche CNRS	Membre invité
Cédric LORTHIOIR	Chargé de Recherche	Membre invité
Christophe MEYER	Directeur de Recherche CNRS	Membre invité

Remerciements

J'aimerais prendre quelques lignes afin de remercier l'ensemble des personnes sans qui ce travail de thèse n'aurait pas été possible ou du moins pas dans d'aussi bonnes conditions.

Tout d'abord, Patrick et Nicolas je vous remercie chaleureusement pour m'avoir donné ma chance sur ce sujet de thèse et de m'avoir accompagnée dans cet apprentissage de 3 ans. J'ai énormément appris grâce à vous d'un point de vue scientifique et personnel. La thèse nous donne une maturité et cet apprentissage s'est pour moi déroulé avec sérénité grâce à vous. Je vous remercie pour votre disponibilité, votre confiance et votre écoute. Vous m'avez notamment soutenue et suivie dans mes divers choix d'orientation du sujet ou de collaboration. J'ai vraiment pris plaisir à travailler avec vous : vous formez un très bon duo d'encadrement, chacun se complétant à merveille. Toujours dans la bonne humeur, vous avez su conserver un très bon équilibre entre sérieux et rigolade ce qui a pu rendre les réunions longues mais aussi agréables. J'espère que nous garderons contact encore longtemps après la thèse.

J'aimerais également remercier l'ED 397 qui a financé ce travail de thèse et le laboratoire SIMM pour son accueil. C'est un laboratoire où il fait bon vivre et travailler et je pense que cette qualité de vie est à l'origine de la qualité du travail présenté par les doctorants chaque année. Je remercierai donc l'ensemble des permanents et des non-permanents qui le composent et qui alimentent à leur façon la vie du laboratoire. Chacun sait se rendre disponible pour répondre à nos questions ou nous renseigner sur une nouvelle technique. J'en profiterai pour remercier plus précisément les personnes avec qui j'ai travaillé de façon fréquente. Merci à Guylaine pour tout ce qu'elle m'a enseigné sur la rhéologie depuis mon cursus à l'ESPCI et les PSE. Merci également à Tetsuharu pour la diffusion de la lumière. Merci à Mohamed pour ta disponibilité et ton aide notamment pour l'entretien de la boîte à gants. Je te remercie également pour l'ensemble des mesures en SEC : ce ne sont pas des mesures faciles mais j'ai toujours eu confiance en la qualité des résultats que tu nous fournissais. Enfin, merci à l'atelier ! Outre le fait que j'ai toujours adoré m'arrêter discuter de tout et de rien avec vous, vous vous êtes toujours montrés disponibles pour m'aider sur certains problèmes techniques. Je remercierai en particulier Alex qui nous a construit une cuve pour la spectroscopie UV-Visible digne d'un musée d'art moderne. J'aimerais également remercier Julien avec qui j'ai travaillé pendant un an notamment pour tenter de percer à jour l'avenir du réticulant supramoléculaire clivé. J'ai beaucoup apprécié travailler avec toi et ta bonne humeur (malgré tes choix de radios parfois douteux). Merci également à Théophile pour ton apport sur les gels supramoléculaires de NIPAM. Tu nous as ouvert la voie d'un hydrogel très intéressant, merci pour tout le travail que tu as fourni.

Cette thèse a également été marquée par de nombreuses collaborations avec d'autres laboratoires au cours desquelles j'ai énormément appris. Je remercie donc Christophe Meyer pour la synthèse du réticulant supramoléculaire, Cédric Lorthioir pour les mesures en RMN du liquide et du solide et Frédéric Kanoufi pour l'électrochimie autour de notre réticulant supramoléculaire. Chacun d'entre vous m'a ouvert avec pédagogie et bienveillance les portes d'une nouvelle discipline ou d'un instrument de caractérisation complémentaire. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec chacun d'entre vous. Merci donc pour votre temps !

J'aimerais maintenant faire des remerciements plus personnels. J'aimerais notamment remercier l'ensemble des personnes qui ont eu un impact important sur mon cursus jusqu'à la thèse. Je commencerai avec Stéphane Blat pour l'énergie qu'il dépense sans compter pour ses élèves afin de les intéresser au domaine de la physique-chimie et de leur ouvrir les portes du monde de la recherche. J'ai rarement rencontré des étudiants qui avaient pu, dès le lycée, discuter avec des chercheurs, travailler avec des doctorants et visiter une chaîne d'assemblage de satellite. Tu as su aiguïser la curiosité scientifique qui m'anime encore aujourd'hui. Je remercierai également ceux qui m'ont convaincu de faire un doctorat : Jeff Peet, Julie Goddefroid et Boris Jaffrennou principalement.

J'aimerais également remercier mes amis qui ont rendu le quotidien de la thèse si plaisant et qui ont su me permettre de rebondir dans les moments difficiles :

- Mathilde, Cyril, Christophe, Inès et David, merci pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble depuis la prépa. Les années passent et notre amitié ne change pas, c'est toujours un vrai bonheur de passer du temps avec vous !
- Julie, Manon, Louis et bibi, merci pour tous ces beaux souvenirs que l'on se crée depuis l'ESPCI. J'aimerais aussi remercier ceux que j'ai pu retrouver au SIMM pendant ma thèse : Victoria, Franz, Nassim, Clotilde. Mention spéciale pour Gaétan avec qui j'ai partagé un parcours très similaire depuis la prépa et plein de bons moments.
- L'ensemble des non-permanents que j'ai connu au SIMM pendant ces 3 ans et avec qui j'ai passé de super moments ! Ce sont eux l'âme vivante du SIMM, celle qui rayonne tous les jours et qui motive dans les moments les plus compliqués. Je remercierai mes co-bureaux : vous avez été nombreux à me supporter et à m'apporter votre bonne humeur. Je garde plein de bons souvenirs de l'ensemble d'entre vous (toutes générations confondues). Un grand merci aux amis anciens ou récents de l'escalier C (ou admis en C) : Clara, Raquel, Lily, Claire, Louis, Clément, Julie, Gaëlle, Guillaume, Pierre, Paul, Mélanie. Que de fous rires et de bons moments ! Merci à votre joie de vivre à toute épreuve !

- Merci à toi Christophe, depuis qu'on se connaît tu rayannes dans ma vie avec ta bonne humeur et ton grain de folie. C'est un plaisir chaque jour, qui je l'espère continuera pendant longtemps. Tu as été d'un soutien infailible tout au long de ma thèse et plus particulièrement de l'écriture de ce manuscrit. Merci pour tout !

Enfin, un grand merci à ma famille et plus particulièrement à mes parents. Vous avez su me donner confiance en moi pour donner le meilleur de moi-même et vivre mes rêves. Vous m'avez donné de belles valeurs et permis de mettre toutes les chances de mon côté pour réussir ce que j'ai entrepris jusqu'ici (et, j'en suis sûre aussi, dans le futur). Merci pour votre soutien à chaque fois ! Aussi, aujourd'hui, j'aimerais partager cette réussite avec vous, car je n'ai aucun doute que si j'en suis là c'est aussi grâce à vous.

Liste des abréviations et symboles

AM	Acrylamide
Chem-PAM	Gel de polyacrylamide réticulé par le MBA
D ₂ O	Eau deutérée
D33RS	Gel dual contenant 33 % de réticulant supramoléculaire et 67 % de réticulant MBA
D66RS	Gel dual contenant 66 % de réticulant supramoléculaire et 34 % de réticulant MBA
DLS	Diffusion Dynamique de la Lumière
DMF	Diméthylformamide
[Fe(phen) ₃] ²⁺	Ferroïne
HCl	Acide chlorhydrique
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
KCl	Chlorure de potassium
KPS	Persulfate de potassium
LCST	Lower Critical Solution Temperature
MBA	<i>N,N'</i> -Méthylènebisacrylamide
MLCT	Transfert de charge du métal vers le ligand (complexe de coordination)
MSP	Metallo-Supramolecular Polymers
[M(tpy) ₂] ²⁺	Biscomplexe métal-terpyridine
N ₂	Diazote
NaOH	Hydroxyde de sodium
NIPAM	<i>N</i> -isopropylacrylamide
PAM	Polyacrylamide
PEB	Poly(éthylène-co-butylène)
PEG	Poly(éthylène glycol)
PEGTPy	Poly(éthylène glycol) fonctionnalisé terpyridine à une extrémité
PEGTPy ₂ Fe ²⁺	Biscomplexe formé par un cation de Fe(II) et deux ligands de poly(éthylène glycol) fonctionnalisés par une terpyridine à une extrémité
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PIPOx	Poly(2-isopropenyl-2-oxazoline)

PNIPAM	Poly(<i>N</i> - isopropylacrylamide)
PNIPMAM	Poly(<i>N</i> - isopropylméthacrylamide)
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
RMN DQ	Résonnance Magnétique Nucléaire Double Quanta
RPE	Résonnance Paramagnétique Electronique
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Triscomplexe de ruthénium(II) et bipyridine
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SLS	Diffusion Statique de la Lumière
Supra-PAM	Gel de polyacrylamide réticulé de façon supramoléculaire
Tetra-PEG	Polymère branché à quatre bras de poly(éthylène glycol)
Tpy	Terpyridine
Upy	2-ureido-4-[1H]pyrimidone
VA044	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride

a	Coefficient de Mark-Houwink
A(λ)	Absorbance en spectroscopie UV-visible à la longueur d'onde λ
C_{sel}^{ext}	Concentration en sel dans la solution de gonflement d'un gel
Đ	Dispersité mesurée en SEC pour une population de chaînes de polymère
D _{coll}	Coefficient de diffusion collectif du réseau de polymère (mesuré en DLS)
D _{res}	Couplage dipolaire résiduel (RMN DQ)
E	Module d'Young
E ₀ (X/Y)	Potentiel standard du coupe d'oxydo-réduction X/Y
F	Constante de Faraday
f	Fonctionnalité du réticulant
f _{EEC}	Fraction de polymère inclus dans le réseau élastiquement actif (RMN DQ)
G	Module de cisaillement (G' module élastique, G'' module visqueux)
$g^{(1)}(q, \infty)$	Valeur du plateau de la fonction d'autocorrélation du premier ordre (DLS)
$g^{(2)}(q, t)$	Fonction d'autocorrélation du seconde ordre (DLS)
$I_{scatt}(\theta, t)$	Intensité diffusée mesurée par DLS à l'angle de diffusion θ
k	Constante de Boltzmann

K_{AB}	Constante thermodynamique d'association
K_1	Constante thermodynamique de formation du monocomplexe métal-terpyridine
K_{AB}	Constante thermodynamique de formation du biscomplexe métal-terpyridine à partir du monocomplexe
k_a	Constante cinétique de formation d'une liaison supramoléculaire
k_d	Constante cinétique de dissociation d'une liaison supramoléculaire
n	Indice de réfraction
M	Masse molaire
M_x	Masse molaire d'une chaîne entre deux points de réticulation consécutifs
$M_{x,large}$	Masse molaire d'une chaîne entre deux contraintes topologiques consécutives à l'échelle inter-cluster
pK_A	Constante d'acidité
q	Vecteur d'onde (diffusion de la lumière)
Q_v	Gonflement volumique du gel
Q_m	Gonflement massique du gel
$Q_{\cdot,0}$	Gonflement volumique ou massique du gel dans son état de préparation
$Q_{\cdot,eq}$	Gonflement volumique ou massique du gel à l'équilibre de gonflement
R	Constante universelle des gaz parfaits
S_{Ref}, S_{DQ}	Signaux mesurés en RMN DQ
T	Température
V	Vitesse de balayage (électrochimie)
V_1	Volume molaire du solvant
Δg	Variation de densité d'énergie libre
$v_{spé}^{pol}$	Volume spécifique du polymère
%ret	Taux de réticulation du gel
α	Taux d'ionisation d'un polyélectrolyte
β_2	Constante thermodynamique de formation du biscomplexe métal-terpyridine à partir des espèces libres
γ	Déformation (rhéologie)
$\varepsilon(\lambda)$	Coefficient d'extinction molaire (UV-Visible)
θ	Angle de diffusion (diffusion de la lumière)

λ	Longueur d'onde
v_{eff}	Concentration molaire en chaînes élastiquement actives dans un réseau de polymère
ξ	Longueur de corrélation du réseau de polymère
Π_m	Contribution osmotique de l'entropie de mélange à l'intérieur d'un gel
Π_{el}	Contribution osmotique de l'élasticité des chaînes à l'intérieur d'un gel
Π_{ion}	Contribution osmotique de la mobilité des contre-ions à l'intérieur d'un gel
ϕ	Fraction volumique en polymère dans le gel
ϕ_0	Fraction volumique en polymère dans le gel dans l'état de préparation
ϕ^{**}	Fraction volumique en polymère critique, limite du régime concentré
χ_{12}	Paramètre d'interaction de Flory polymère-solvant

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Hydrogel et chimie supramoléculaire	7
1. Hydrogels de polymère	9
1.1. Définition, synthèse et caractéristiques principales	9
1.1.1. Définition et caractéristiques	9
1.1.2. Synthèse	10
1.1.3. Inhomogénéités.....	10
1.2. Applications	11
2. La chimie supramoléculaire : boîte à outils pour la réticulation non permanente	12
2.1. La chimie supramoléculaire.....	12
2.1.1. Introduction.....	12
2.1.2. Liaison supramoléculaire dans les hydrogels	14
2.1.2.1. La liaison hydrogène.....	14
2.1.2.2. L'interaction ionique multivalente	15
2.1.2.3. L'interaction hôte-invité.....	17
2.1.2.4. Complexe de coordination	18
2.2. La réticulation par complexe de terpyridine	20
2.2.1. Le complexe métal-terpyridine	20
2.2.2. Utilisation des complexes à base de terpyridines dans les réseaux macromoléculaires	22
Références	33
Chapitre 2 : Hydrogels supramoléculaires : similitudes et différences avec un hydrogel réticulé chimiquement	39
Introduction	42
1. Outils de caractérisations des hydrogels synthétisés : principe	42

1.1.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	42
1.2.	Spectroscopie RMN du solide.....	48
1.3.	Gonflement des hydrogels	51
1.3.1.	Description thermodynamique des gels neutres à l'équilibre de gonflement	52
1.3.2.	Description thermodynamique des gels polyélectrolytes à l'équilibre de gonflement	53
1.3.2.1.	Gonflement en eau pure	54
1.3.2.2.	Gonflement en solution saline	54
2.	Synthèse et caractérisation d'hydrogels supramoléculaires : similitudes et différences avec un hydrogel réticulé chimiquement.....	56
2.1.	Abstract	56
2.2.	Introduction.....	56
2.3.	Experimental section.....	59
2.3.1.	Materials.....	59
2.3.2.	Synthesis.....	60
2.3.3.	Instrumentation	63
2.4.	Results and discussion.....	66
2.4.1.	Synthesis of supramolecular hydrogels.....	66
2.4.2.	Structure-properties relationship of hydrogels.....	68
2.4.3.	Dynamics of supramolecular hydrogels	73
2.4.4.	Swelling properties of supramolecular hydrogels.....	75
2.4.5.	Stimuli-responsiveness of supramolecular hydrogels.....	77
2.5.	Conclusion	79
3.	Complément d'information sur les propriétés des hydrogels synthétisés.....	80
3.1.	Diagramme de phase.....	81
3.2.	Etude de la dynamique des gels supramoléculaires	82
3.3.	Etude de la diffusion dynamique de la lumière sur les gels	85
3.4.	Calcul du gonflement à l'équilibre théorique des gels supramoléculaires	86
3.5.	Evolution du module élastique en fonction du gonflement	87

3.5.1.	Matériel et méthode	87
3.5.2.	Résultats	88
4.	Mise en relation des différentes expériences sur les gels chimiques et supramoléculaires	91
4.1.	Gel chimique.....	92
4.2.	Gel supramoléculaire	94
Conclusion		97
Références		98
Chapitre 3 : Clivage du gel supramoléculaire : compréhension de la structure des gels supramoléculaires et du mécanisme de clivage		103
Introduction		106
1. Clivage du gel supramoléculaire par oxydation chimique		108
1.1.	Matériels et méthodes	108
1.1.1.	Produits chimiques	108
1.1.2.	Méthodes de clivage partiel et total du gel supramoléculaire	109
1.2.	Du clivage total du gel au clivage partiel : compréhension de la structure du gel initial....	111
1.2.1.	Etude macroscopique du clivage total du gel supramoléculaire	111
1.2.2.	Etude par chromatographie d'exclusion stérique du clivage total du gel supramoléculaire	112
1.2.3.	Etude du clivage partiel du gel supramoléculaire	117
1.3.	Compréhension du mécanisme de clivage par le KPS.....	126
1.3.1.	Expérience préliminaire.....	126
1.3.2.	Etude d'un système modèle	126
1.3.2.1.	PEGTypy : synthèse, caractérisation et complexation avec le Fe(II)	127
1.3.2.2.	Etude du mécanisme de clivage du complexe par le KPS	129
2. Clivage du gel supramoléculaire par électrochimie		137
2.1.	Matériel et méthode	138
2.2.	Clivage du gel par électrochimie	139
3. Clivage du gel supramoléculaire par le pH		147

Conclusion	152
Références	153
Chapitre 4 : Hydrogels duals	157
Introduction	159
1. Synthèse et caractérisation des gels duals	160
2. Clivage de la réticulation supramoléculaire dans les gels duals	164
2.1. Clivage par pH et oxydation chimique.....	164
2.2. Clivage réversible par électrochimie	170
Conclusion	175
Références	178
Conclusion générale	181
Annexes	189

Introduction générale

Les hydrogels sont des matériaux constitués d'un réseau de chaînes de polymère connectées les unes aux autres par des points de réticulation et gonflés avec une grande quantité d'eau. Cette structure confère aux hydrogels le comportement d'un matériau solide viscoélastique déformable. Suivant la nature chimique et les propriétés des chaînes de polymère, ces matériaux peuvent être biocompatibles, transparents et sont capables de gonfler et de dégonfler en réponse à des facteurs environnementaux. L'ensemble de ces propriétés rendent les hydrogels intéressants pour un grand nombre d'applications qui s'étendent des produits du quotidien comme les superabsorbants à l'agriculture en passant par le domaine du biomédical. Pour chacune de ces applications, il peut se révéler intéressant de moduler les propriétés mécaniques des hydrogels. Un contrôle de la structure du réseau et plus particulièrement de la densité de réticulation est une méthode efficace pour y parvenir. Ces deux dernières décennies, les recherches sur les hydrogels se sont alors focalisées sur la préparation de matériaux stimulables et en particulier sur des hydrogels dont les points de réticulation sont stimulables. La chimie supramoléculaire s'est alors imposée comme une boîte à outils très utile capable de fournir une grande variété de liaisons faibles d'énergie variable (d'un à plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pouvant se substituer aux liaisons covalentes (de 150 à 1000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui relient les chaînes de polymère entre elles. Lorsqu'elles sont utilisées au sein d'un réseau de polymère, ces liaisons faibles confèrent à la réticulation une certaine dynamique et stimulabilité qui présentent un intérêt dans le contrôle des propriétés des hydrogels. En effet, de nombreux auteurs sont parvenus à réticuler des hydrogels à partir de liaisons non-covalentes obtenant de cette façon un matériau stimuable, auto-réparant ou capable de dissiper de l'énergie sous contrainte.

Parmi toutes les liaisons proposées par la chimie supramoléculaire, la chimie de coordination offre un large éventail d'énergies d'interaction grâce à une grande variété de ligands et de cations métalliques. De plus, pour un ligand donné, la dynamique du système peut être modulée à façon par le choix du cation métallique. Ces deux leviers permettent de designer des hydrogels supramoléculaires ayant des propriétés très variables et adaptables aux applications visées. Un des ligands les plus répandus est la terpyridine qui peut former un biscomplexe stable thermodynamiquement et cinétiquement avec de nombreux métaux de transition. La fonctionnalisation de ce ligand est relativement aisée ce qui permet son intégration dans des systèmes macromoléculaires de nature très variée. Néanmoins, la voie de préparation de ces réseaux supramoléculaires utilisée dans la littérature reste identique. Pour l'élaboration des hydrogels, les auteurs procèdent par assemblage de chaînes de polymère préformées et porteuses de groupements terpyridines pouvant complexer un cation métallique dans un second temps. La formation des biscomplexes permet alors de connecter les chaînes de polymère entre elles ce qui induit la formation d'un gel gonflé par le solvant (hydrogel dans le cas de l'eau). Cette méthode nécessite plusieurs étapes dont un changement de solvant (d'un solvant organique à l'eau pour les

hydrogels) puisque l'hydrophobicité de la terpyridine restreint la première étape à des solvants organiques. D'autre part, ce type de synthèse n'est pas très adapté à l'utilisation de cations métalliques formant un biscomplexe très stable thermodynamiquement et cinétiquement avec les terpyridines. En effet, la forte affinité du cation pour les terpyridines permet la connexion instantanée de ligands voisins, qu'ils se trouvent sur la même chaîne de polymère ou non. De plus, la liaison n'étant pas labile, la probabilité qu'une liaison intra-chaîne se déconnecte pour former une liaison inter-chaîne est très faible. Autrement dit, le réseau est figé avec une structure présentant de nombreux défauts, induisant des propriétés mécaniques faibles.

C'est dans ce contexte que s'intègre ce travail de doctorat. Du fait de la synthèse multi-étapes des hydrogels décrite ci-dessus, nous avons synthétisé un réticulant supramoléculaire basé sur un biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ qui permet la synthèse d'hydrogels supramoléculaires en une seule étape et dans l'eau par polymérisation radicalaire conventionnelle. Notre objectif est donc de proposer une méthode alternative aux méthodes existantes de synthèse des hydrogels supramoléculaires et de donner une compréhension approfondie des propriétés des hydrogels ainsi formés à différentes échelles, moléculaires et macroscopiques. Le manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres :

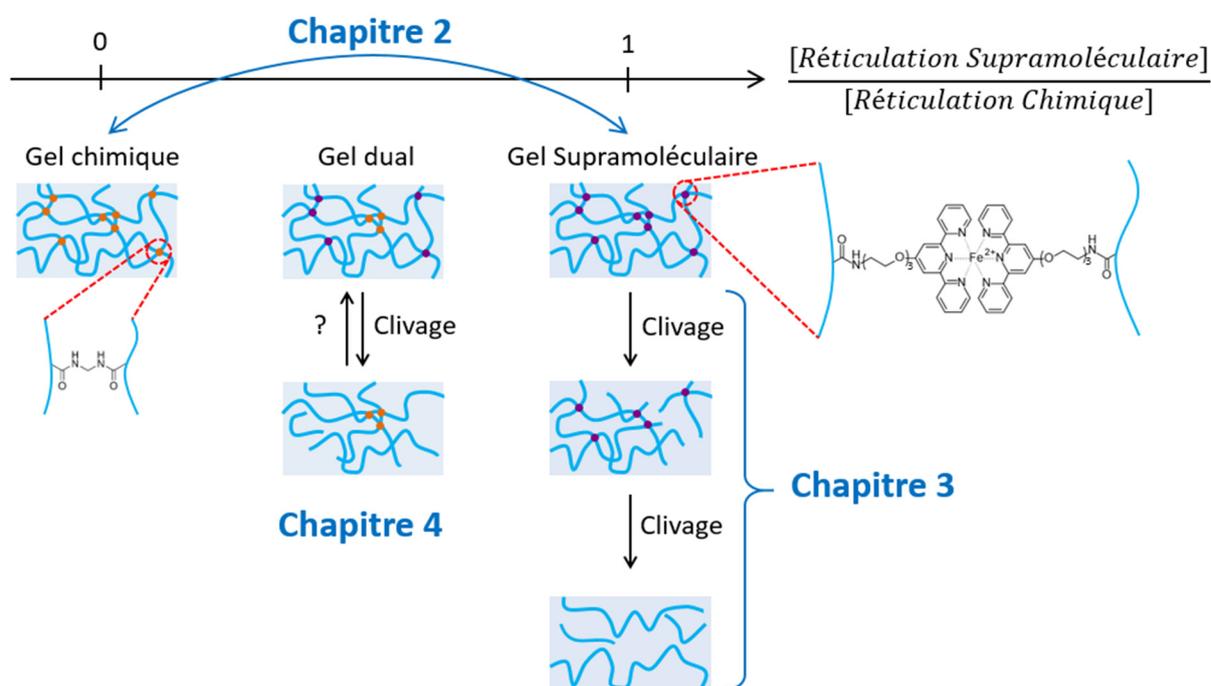
Le **Chapitre 1** présente l'état de l'art. Il permet de définir ce qu'est un hydrogel et les caractéristiques propres à ce matériau. Nous introduirons également la chimie supramoléculaire et les différentes liaisons non-covalentes qui peuvent être utilisées pour réticuler physiquement un hydrogel. L'objectif de ce chapitre n'est pas d'établir une liste exhaustive de tous les systèmes macromoléculaires réticulés à partir de liaisons faibles mais plutôt de recenser quelques exemples d'hydrogels élaborés à partir de ces interactions en se focalisant sur leurs propriétés mécaniques et leur stimulabilité. Nous présenterons également le complexe de coordination entre deux fonctions terpyridines (tpy) et un cation métallique et son utilisation en tant qu'agent réticulant dans les hydrogels.

Le **Chapitre 2** sera consacré à la synthèse et à la caractérisation d'hydrogels supramoléculaires de polyacrylamide préparés à partir du réticulant supramoléculaire développé et dont la fonction chimique clé est le biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Les propriétés macroscopiques rhéologiques et de gonflement seront étudiées dans ce chapitre en relation avec la structure du matériau qui sera sondée à plusieurs échelles. Le but de ce chapitre est de proposer une représentation de la structure des réseaux supramoléculaires synthétisés en combinant l'ensemble des résultats obtenus. Pour cela, nous nous appuierons également sur une étude comparative avec un gel de polyacrylamide réticulé chimiquement dont la structure a été largement reportée dans la littérature.

Dans le **Chapitre 3**, nous montrerons que nos hydrogels peuvent être stimulés par clivage des points de réticulation supramoléculaires en appliquant différents *stimuli*. L'idée générale est de pouvoir modifier les propriétés mécaniques et de gonflement des hydrogels mais aussi d'obtenir des informations sur la structure initiale du réseau supramoléculaire. Cette étude qui repose sur la possibilité de déconnecter des chaînes s'appuiera également sur une compréhension du mécanisme de clivage des liaisons supramoléculaires à l'échelle moléculaire.

Enfin, le **Chapitre 4** combinera l'utilisation de deux réticulants, l'un supramoléculaire et l'autre covalent, pour préparer un hydrogel de polyacrylamide « dual » par polymérisation dans l'eau en une seule étape. Les gels obtenus présenteront alors les deux types de réticulation de sorte qu'il sera possible de diminuer le taux de réticulation global du gel tout en s'assurant de pouvoir conserver une structure grâce au réseau réticulé chimiquement. Nous nous focaliserons sur la synthèse et la caractérisation de ces matériaux dans leur état de préparation et après l'application d'un *stimulus* afin de mieux comprendre la façon dont les deux types de réticulation se répartissent pour structurer le réseau. Nous montrerons que la dualité de la réticulation permet une reconstruction du gel clivé plus aisée.

Le schéma ci-dessous synthétise le découpage des chapitres du manuscrit :



Nous terminerons en rassemblant l'essentiel de nos résultats dans un dernier chapitre de conclusion dans lequel nous proposerons des perspectives à ce travail.

Chapitre 1 :

Hydrogel et chimie supramoléculaire

Chapitre 1 : Hydrogel et chimie supramoléculaire

Table des matières

1. Hydrogels de polymère	9
1.1. Définition, synthèse et caractéristiques principales	9
1.1.1. Définition et caractéristiques	9
1.1.2. Synthèse	10
1.1.3. Inhomogénéités.....	10
1.2. Applications	11
2. La chimie supramoléculaire : boîte à outils pour la réticulation non permanente	12
2.1. La chimie supramoléculaire.....	12
2.1.1. Introduction.....	12
2.1.2. Liaison supramoléculaire dans les hydrogels	14
2.1.2.1. La liaison hydrogène.....	14
2.1.2.2. L'interaction ionique multivalente	16
2.1.2.3. L'interaction hôte-invité.....	17
2.1.2.4. Complexe de coordination	18
2.2. La réticulation par complexe de terpyridine	20
2.2.1. Le complexe métal-terpyridine	20
2.2.2. Utilisation des complexes à base de terpyridines dans les réseaux macromoléculaires	22
Références	33

1. Hydrogels de polymère

1.1. Définition, synthèse et caractéristiques principales

1.1.1. Définition et caractéristiques

Un hydrogel est un réseau tridimensionnel de chaînes de polymère connectées les unes aux autres par des points de réticulation et renfermant une grande quantité de solvant, i.e. de l'eau (Figure 1). Sa structure particulière où le solvant peut représenter jusqu'à 90 % de la masse totale lui confère un comportement entre celui d'un liquide et celui d'un solide. En effet, malgré la faible teneur en polymère, les points de réticulation assurent la cohésion du système, empêchent sa dissolution dans le solvant et lui confèrent le comportement d'un solide élastique qui ne s'écoule pas sous son propre poids. Ces nœuds de réticulation peuvent être construits à partir de différents types de liaison. Ainsi, les hydrogels réticulés avec des liaisons covalentes sont communément appelés des gels chimiques. Ce sont des réseaux permanents et non-réversibles. Au contraire, les gels physiques, qui utilisent un réticulant à base de liaisons non-covalentes, possèdent un réseau transitoire, dynamique et réversible qui a la capacité de dissiper de l'énergie et d'être auto-réparant.

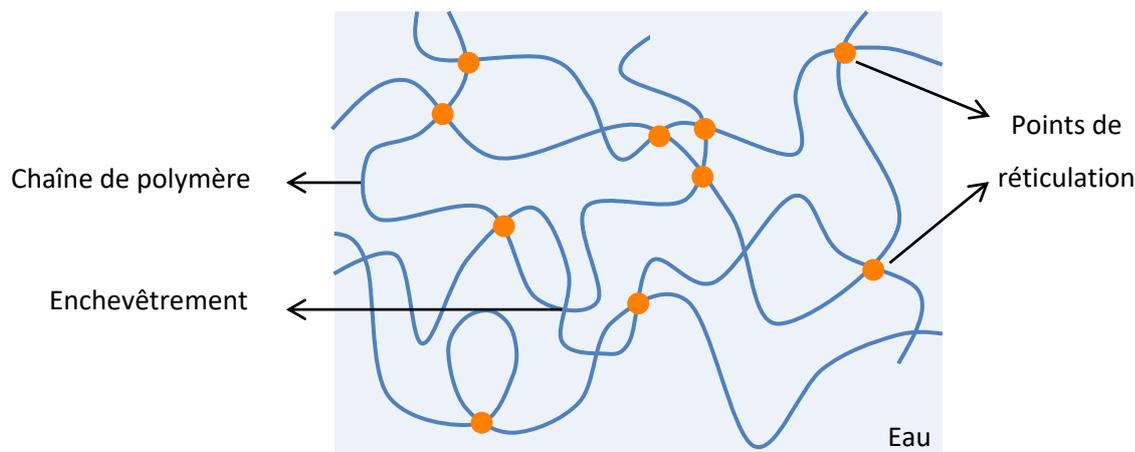


Figure 1. Représentation schématique d'un hydrogel.

Un hydrogel peut être chargé ou non selon la nature des unités de répétition utilisées. Ceci peut fortement influencer son gonflement qui est un comportement propre aux gels. Cependant, les principaux paramètres qui influent sur les propriétés physiques et le comportement macroscopique d'un hydrogel sont la nature chimique de l'unité de répétition qui modifie fortement l'interaction entre les chaînes de polymère et le solvant, la concentration en polymère ou encore la densité de réticulation qui est liée à la masse molaire moyenne des chaînes entre points de réticulation.

1.1.2. Synthèse

Les hydrogels peuvent être synthétisés de différentes manières^{1,2} :

- Une première méthode de synthèse consiste en la copolymérisation de monomères (de fonctionnalité égale à 2) avec un réticulant multifonctionnel (de fonctionnalité supérieure à 2). Ainsi, les chaînes de polymère sont élaborées en même temps qu'elles sont connectées les unes aux autres. Cette méthode s'adapte à un grand nombre de monomère et de réticulant, qu'ils soient covalents ou non-covalents, ainsi qu'à l'utilisation de co-monomères. La plupart des gels reportés dans la littérature sont synthétisés par polymérisation radicalaire conventionnelle.
- La seconde méthode d'élaboration des hydrogels est réalisée en deux étapes. La première étape correspond à la synthèse de chaînes de polymère de masse contrôlée et présentant des groupes fonctionnels à ses extrémités (polymère téléchélique) ou en position pendante le long de la chaîne. La deuxième étape permet la connexion des chaînes entre elles grâce à la modification ou la complémentarité des sites fonctionnels en présence ou non d'une autre espèce réactive (réticulant).

1.1.3. Inhomogénéités

Les propriétés macroscopiques des hydrogels sont entièrement contrôlées par la topologie du réseau et la compatibilité des chaînes de polymère avec le solvant. Ainsi, la présence de défauts dans le réseau peut altérer les propriétés mécaniques et de transparence du gel³. C'est la raison pour laquelle les inhomogénéités des gels ont été largement étudiées depuis les années 1970. Elles ont été catégorisées selon trois familles par Shibayama *et al.* qui sont résumées en Figure 2⁴:

- Les inhomogénéités spatiales qui correspondent à la distribution inhomogène de la densité de réticulation dans le gel. Ainsi, des zones densément réticulées peuvent côtoyer des zones plus faiblement réticulées. Cela affecte notamment les propriétés de diffusion des gels.
- Les inhomogénéités topologiques telles que les chaînes pendantes, les extractibles ou les boucles qui affectent la dynamique et le gonflement des gels. Ces défauts sont aussi appelées chaînes non élastiquement actives puisque ces dernières ne participent pas à l'élasticité du gel. Au contraire, lorsque le réseau se déforme, les chaînes élastiquement actives, comprises entre deux points de réticulation ou enchevêtrements, s'étirent et stockent de l'énergie élastique qu'elles peuvent restituer.

- Les inhomogénéités de connectivité qui sont liées au processus de synthèse qui forme des clusters de taille et connectivité variables. Elles peuvent jouer un rôle important lors de la formation du gel à l'étape de percolation.

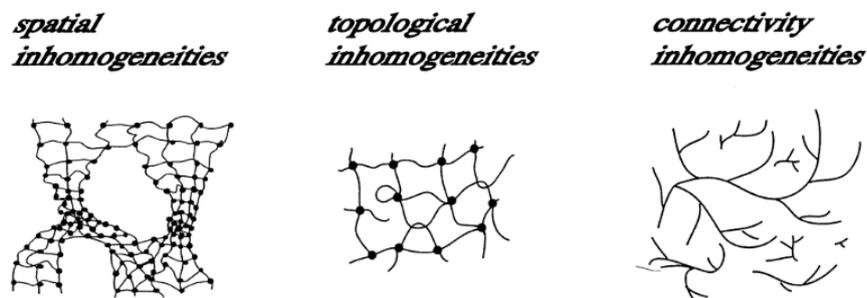


Figure 2. Inhomogénéités qui peuvent être présentes dans un hydrogel. D'après Shibayama et al.⁴

Il a été montré que l'ensemble des inhomogénéités décrites ci-dessus apparaissent dans le réseau au moment de sa formation. En particulier, la synthèse par copolymérisation du monomère et du réticulant engendre un grand nombre d'inhomogénéités. A l'inverse, la connexion de tetra-poly(éthylène glycol) (tetra-PEG) s'est révélée efficace pour former des réseaux plus homogènes⁵ qui se rapprochent des réseaux idéaux sur lesquels la théorie des réseaux de polymère a été développée.

1.2. Applications

Les propriétés intrinsèques aux hydrogels comme leur teneur en eau, leur transparence, leur biocompatibilité ou encore leur capacité à gonfler et dégonfler en font des candidats de choix pour des applications dans le domaine du biomédical. Ils peuvent ainsi se retrouver dans des produits du quotidien tels que les lentilles de contact, les pansements ou encore les produits d'hygiène^{6,7}. Ils sont également utilisés dans l'ingénierie tissulaire en vue de développer de nouveaux matériaux pour améliorer ou remplacer certains tissus ou organes^{6,8}. La capacité d'absorption et de relargage de l'eau des hydrogels les rendent utiles également dans le domaine de l'agriculture^{9,10} et leur porosité leur permet d'assurer la séparation de composés en réalisant des membranes ou des gels électrophorétiques^{11,12}.

Les nombreuses applications de ces matériaux expliquent notamment le fort attrait de la recherche fondamentale et appliquée pour développer de nouveaux hydrogels dont les propriétés pourraient être modulées à façon. Dans le but d'obtenir des matériaux plus versatiles ou encore auto-réparant, les chercheurs ont focalisés leurs recherches vers des gels stimulables. Cette stimulabilité peut alors provenir soit de la nature chimique des chaînes de polymère constituant le réseau soit de la nature des points de réticulation (liaison non-covalente). Dans le cadre de cet état de l'art, nous focaliserons notre

propos sur la nature des liens entre les chaînes du réseau et plus précisément sur l'utilisation de la chimie supramoléculaire.

2. La chimie supramoléculaire : boîte à outils pour la réticulation non permanente

2.1. La chimie supramoléculaire

2.1.1. Introduction

La chimie supramoléculaire est une discipline, créée en 1978, qui se définit comme la chimie des liaisons non-covalentes entre molécules. Son inventeur, Jean-Marie Lehn (prix Nobel de chimie en 1987), la décrit comme une sorte de « sociologie des molécules » c'est-à-dire une science qui s'intéresse au comportement des molécules dans des assemblages qui, de façon similaire à une société, constituent des ensembles d'individus avec leur propre organisation et leur stabilité. Elle prend en compte la tendance de chaque individu (ou de chaque molécule) à s'associer ou s'isoler, leur affinité pour les autres et leur capacité à se reconnaître et à induire des transformations chez l'autre¹³. Les interactions non-covalentes mises en jeu sont de diverse nature : liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, interactions électrostatiques ou donneur-accepteur, etc. Elles couvrent ainsi une large gamme d'énergies de liaison qui vont de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les forces de Van der Waals à quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour certains complexes de coordination (Figure 3). La force de ces interactions est toutefois souvent plus faible que celle des liaisons covalentes (de 150 à 1000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ce qui confère à ces assemblages supramoléculaires une stabilité thermodynamique plus faible, une certaine labilité cinétique et une réversibilité^{13,14}.

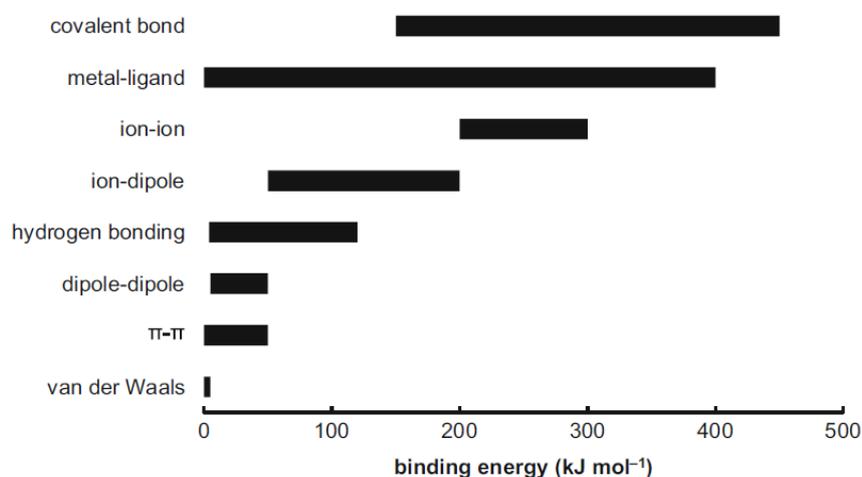


Figure 3. Comparaison entre l'énergie de liaison des principales interactions non-covalentes et celle des liaisons covalentes. D'après Seiffert¹⁵.

La réversibilité et la dynamique proposée par la chimie supramoléculaire sont des propriétés de choix pour la synthèse de matériaux polymères intelligents. En effet, elle donne une faculté de modulation des propriétés qui est très intéressante pour un grand nombre d'applications visées par les gels : stimulabilité par un paramètre extérieur, auto-réparation, mémoire de forme, etc. C'est la raison pour laquelle les réseaux polymères supramoléculaires se sont fortement développés ces 20 dernières années.

Avant de développer plus en détail ces réseaux, il est important de bien définir ce qu'est un « *gel de polymère supramoléculaire* », aussi appelé « *gel supramacromoléculaire* ». C'est un réseau de chaînes polymères réticulées de manière non-covalente. Ainsi, il se différencie des « *gels supramoléculaires* » qui sont un auto-assemblage plus ou moins organisés de petites molécules ou d'oligomères via des liaisons non-covalentes (Figure 4, gauche)^{16,17}. Bien entendu, nous ne discuterons pas dans ce mémoire les « *polymères supramoléculaires* » qui sont des chaînes linéaires de polymère construites par interaction non-covalente de monomères. Dans la suite de ce travail, nous emploierons le terme « *gel supramoléculaire* » ou « *gel physique* » pour parler des « *gels supramacromoléculaires* ».

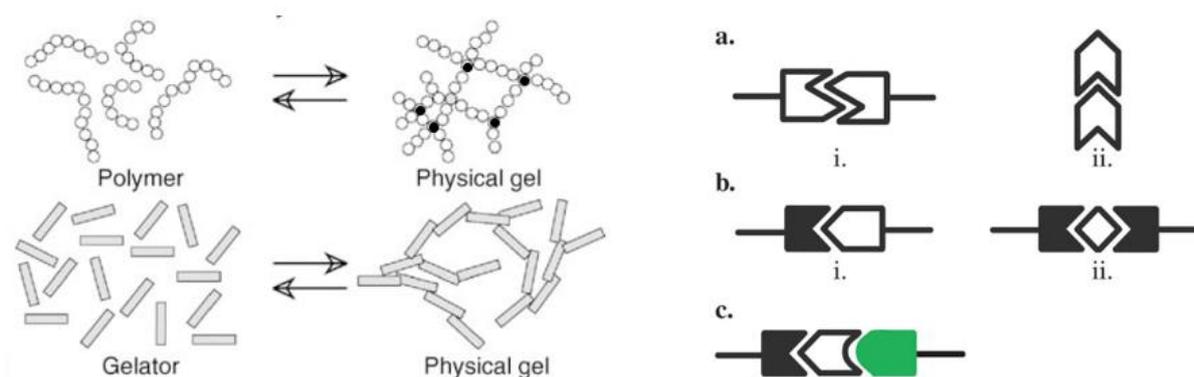


Figure 4. A gauche : schéma présentant la différence entre un « gel supramacromoléculaire » construit à partir de chaînes de polymère et un « gel supramoléculaire » construit à partir de petites molécules. D'après Shibayama et al.¹⁸ A droite : formation d'une liaison supramoléculaire par auto-complémentarité (a) ou par hétérocomplémentarité à partir de deux (b) ou trois (c) éléments différents. D'après Appel et al.¹⁹

Les systèmes supramoléculaires peuvent être séparés en deux catégories selon que la liaison se fasse par auto-complémentarité (self-complementarity) ou par hétérocomplémentarité (heterocomplementarity). Dans le premier cas, les entités qui s'assemblent sont identiques comme dans la plupart des liaisons hydrogène alors que dans le second cas l'assemblage réunit au moins deux composés différents comme dans les complexes de coordination (le métal et les ligands) (Figure 4, droite)^{15,16,19}.

La nature de la liaison entre les différents composants et leur arrangement spatial donnent aux espèces supramoléculaires formées des propriétés structurales, thermodynamiques et cinétiques bien

définies. Les deux dernières sont caractérisées par la constante d'équilibre thermodynamique, ou constante d'association K , ainsi que les constantes cinétiques d'association k_a et de dissociation k_d . Dans le cas d'une réaction d'association supramoléculaire entre deux composés A et B, ces constantes se définissent ainsi :



Elles renseignent sur l'état d'équilibre de la réaction qui est favorisé et les cinétiques mises en jeu. Elles jouent un rôle majeur dans les propriétés physiques et le comportement macroscopique des matériaux macromoléculaires préparés à partir d'entités supramoléculaires. Dans le cas de gels réticulés par des liaisons supramoléculaires, les constantes thermodynamique et cinétique des interactions non-covalentes s'ajoutent aux leviers expérimentaux classiques des gels covalents pour contrôler les propriétés physiques et le comportement macroscopique. En effet, la constante thermodynamique K affecte le degré d'association des unités supramoléculaires et donc la densité de réticulation. Les constantes cinétiques d'association et de dissociation jouent quant à elles un rôle majeur dans la dynamique de la réticulation et du gel.

2.1.2. Liaison supramoléculaire dans les hydrogels

Comme nous venons de le voir, la chimie supramoléculaire offre un large panel d'interactions qui ont été utilisées pour réticuler des hydrogels. Ces interactions sont implémentées dans des gels afin d'obtenir par exemple des propriétés d'auto-réparation, de stimulabilité ou encore de dissipation d'énergie dans le but de protéger le réseau de polymère lorsqu'il est soumis à une contrainte²⁰. Dans cette partie nous décrirons quelques exemples d'hydrogels réticulés par différents types de liaison non-covalente. L'objectif n'est pas d'avoir une bibliographie exhaustive de tous les systèmes recensés dans la littérature mais de se concentrer sur les propriétés mécaniques et la stimulabilité de quelques hydrogels élaborés à partir de ces interactions supramoléculaires.

2.1.2.1. La liaison hydrogène

Malgré sa faible énergie de liaison ($10-65 \text{ kJ.mol}^{-1}$)¹⁹, la liaison hydrogène est directionnelle et facile à mettre en œuvre ce qui la rend particulièrement intéressante pour la réticulation de réseau de polymère. En effet, l'association de plusieurs liaisons hydrogène présente un comportement synergétique qui permet d'atteindre une énergie de liaison du motif plus grande que la simple somme des énergies de chaque liaison¹⁵.

Ainsi, Meijer *et al.* ont développé une unité présentant quatre sites de liaison hydrogène à partir de l'isocytocine, la 2-ureido-4-[1H]pyrimidone, autrement appelée Upy (Figure 5 (a))²¹. Si cette entité

présente un intérêt certain pour la réticulation d'élastomère ou de réseau de polymère en solvant organique (chloroforme, tétrahydrofurane), son utilisation en milieu aqueux est restreinte du fait de l'effet compétiteur de l'eau. Pour contrecarrer cet effet, Meijer *et al.* ont eu l'idée d'ajouter un espaceur hydrophobe entre l'unité Upy et le monomère²².

Nous pouvons par exemple citer le travail de Zhang *et al.* sur la synthèse d'hydrogels de polyacrylamide (PAM) réticulés uniquement par des unités Upy²³ (Figure 5 (b)). Pour obtenir ces hydrogels, les auteurs solubilisent dans l'eau 20 wt% de chaînes obtenues par copolymérisation d'acrylamide et d'un monomère de *N*-methylolacrylamide portant une unité Upy (presque 2 mol% d'unité Upy par rapport à la quantité totale de monomère). Ils obtiennent un gel ne s'écoulant pas sous son propre poids et présentant un comportement viscoélastique avec un module élastique, G' , (environ 2000 Pa) légèrement supérieur au module visqueux, G'' (environ 1500 Pa) (Figure 5 (b)).

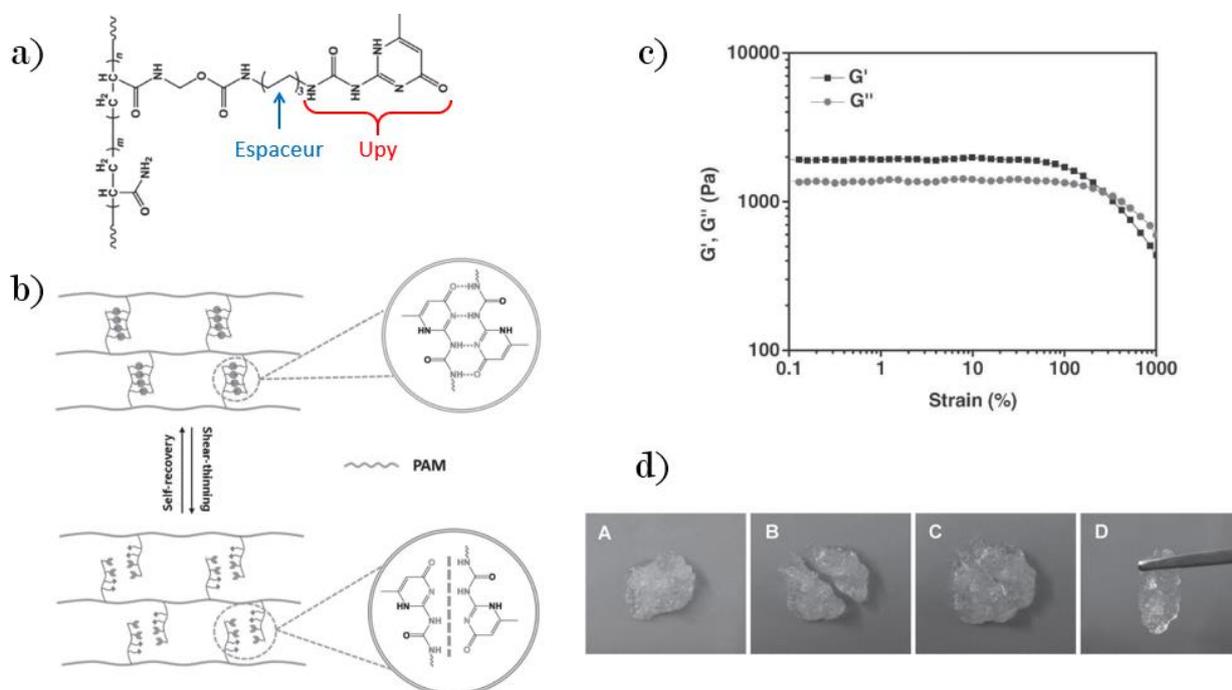


Figure 5. (a) Chaîne de polyacrylamide fonctionnalisée avec un espaceur puis une unité Upy. (b) Schéma d'un gel de polyacrylamide réticulé grâce à des liaisons hydrogènes multiples (Upy). (c) Propriétés rhéologiques d'un gel synthétisé avec 20 wt% de chaînes de PAM contenant presque 2 mol% d'unité Upy (25 °C, 1 rad.s⁻¹). (d) Capacité d'autoréparation du système. D'après Zhang *et al.*²³

D'autre part, la Figure 5 (d) démontre les propriétés d'auto-réparation du gel obtenu. Malheureusement, les propriétés mécaniques du gel sont bien en-dessous de celles d'un gel réticulé chimiquement. Pour comparaison, un gel de polyacrylamide contenant 8 wt% de polymère et réticulé avec presque 1 mol% de réticulant covalent MBA présente un G' de l'ordre de 6000 Pa²⁴.

2.1.2.2. L'interaction ionique multivalente

La liaison ionique est basée sur l'interaction électrostatique entre des motifs de charge opposée. Cette liaison forte conduit à une séparation de phase sous la forme d'un coacervat lorsque des chaînes polyelectrolytes de charge opposée sont mélangées, ce qui limite la formation d'un gel. Pour contourner ce problème, un bloc hydrophile non chargé est introduit au cœur de la chaîne polyelectrolyte pour que la coacervation ne se fasse que sur un petit volume, aux extrémités des chaînes. Le coacervat joue alors le rôle de point de réticulation. C'est la stratégie développée par Hunt et al. pour réaliser des hydrogels à partir de polymères triblocs de géométrie ABA où B est un bloc de poly(éthylène glycol) et A est un bloc présentant des fonctions ioniques (Figure 6 (a))²⁵. Les auteurs mélangent 10 wt% de chaînes de polymère tribloc présentant exactement la même structure mais des blocs polyelectrolytes de charge opposée : 50 % des chaînes présentent en A des fonctions pendantes sulfonates et le reste des chaînes présentent en A des fonctions guanidiniums. De cette façon, les auteurs obtiennent un hydrogel qui ne s'écoule pas et qui présente un module élastique élevé (de l'ordre de 4000 Pa) et supérieur au module visqueux (Figure 6 (b)).

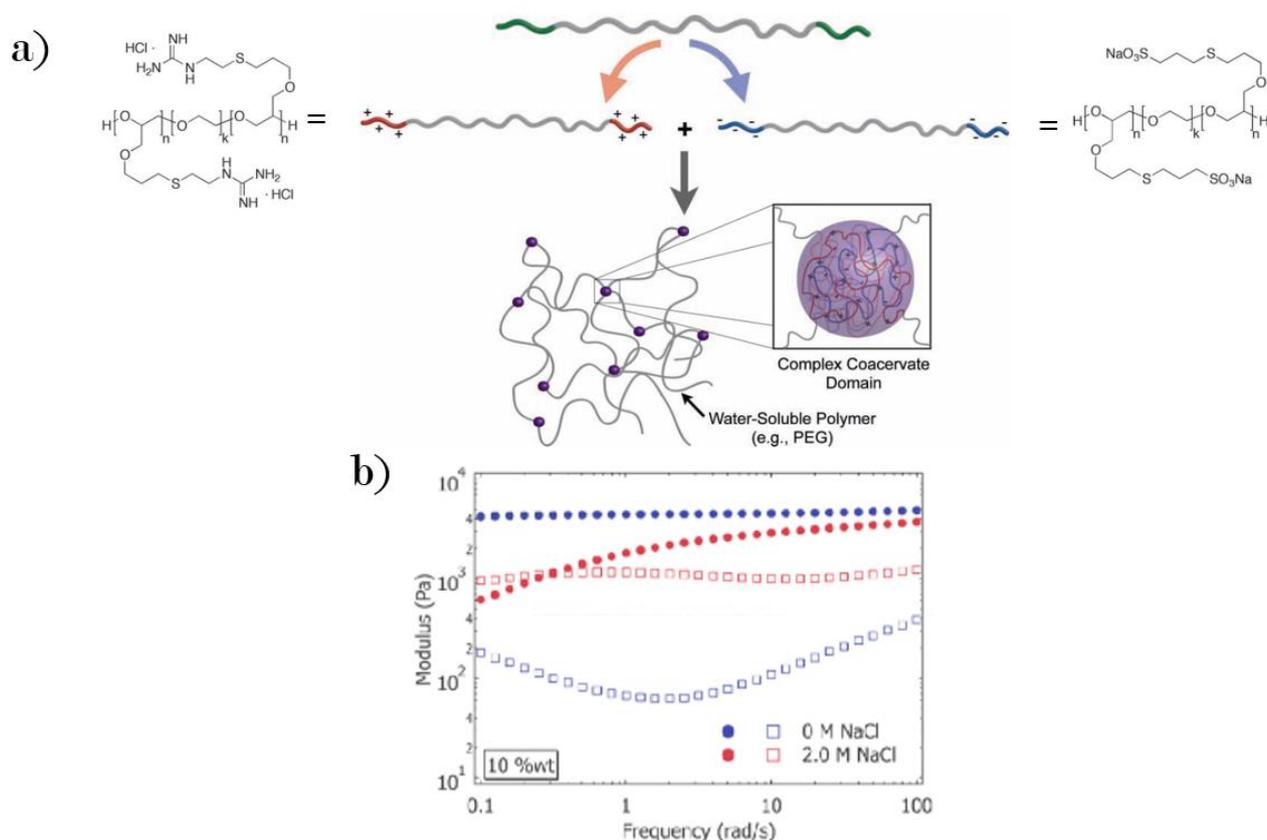


Figure 6. (a) Schéma de la formation d'un hydrogel réticulé grâce à des interactions ioniques entre des groupements sulfonates (chargé négativement) et guanidiniums (chargé positivement). (b) Propriétés rhéologiques dynamiques mesurées sur des gels préparés à partir de 10 wt% de chaînes de structure A₅₂B₇₉₅A₅₂ (les indices correspondent à la taille de chaque bloc, température ambiante) en présence ou en absence de sel. D'après Hunt et al.²⁵

Cette stratégie permet de préparer des gels résistants et simulables. En effet, la Figure 6 (b) montre que l'ajout de sel augmente le module visqueux et fait apparaître un croisement entre les modules élastiques et visqueux à $0,3 \text{ rad.s}^{-1}$. Ce croisement indique la possibilité pour les chaînes du réseau de s'écouler sur une échelle de temps d'environ quelques secondes. L'augmentation de la force ionique permet donc d'écranter les charges au sein des coacervats et de rendre le gel plus dynamique et moins élastique.

2.1.2.3. L'interaction hôte-invité

L'interaction hôte-invité correspond à un complexe d'inclusion dans lequel une molécule invitée est prise au piège dans la cavité d'une molécule hôte. Cette interaction peut être renforcée par une forme ou une fonctionnalité particulière de la cavité de l'hôte²⁶. Par exemple, parmi les molécules hôtes les plus répandues, les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques composés d'unités de D-glucose couplées par des liaisons α -1,4-glucosidique (Figure 7)^{27,28}. Le nombre de ces unités de glucose fixe le type de cyclodextrine (α , β ou γ). Dans les trois cas, la structure de la cyclodextrine est souvent représentée par un cône tronqué et ses groupements hydroxyles sont orientés vers l'extérieur ce qui augmente sa solubilité dans l'eau et rend l'intérieur de la cavité plus hydrophobe. Cette orientation des fonctions favorise ainsi l'accueil de molécules invitées plutôt hydrophobes telles que l'adamantane ou des chaînes alkyles.

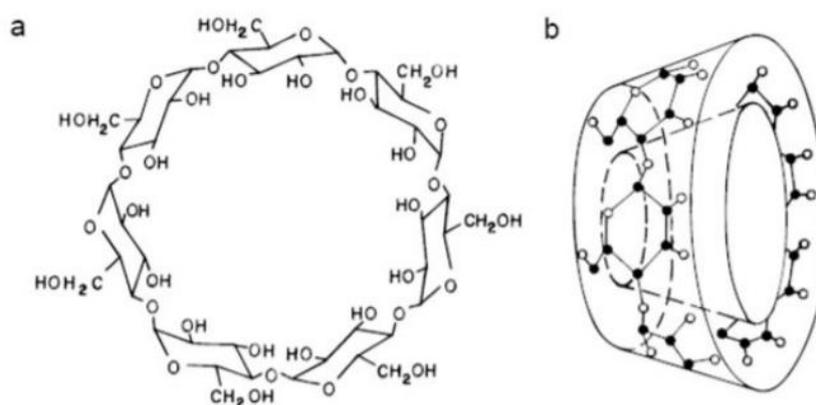


Figure 7. Structure chimique (a) et topologique (b) de la cyclodextrine de type α . D'après Challa et al.²⁸

En utilisant ces interactions hôtes-invités, Zhou *et al.* ont synthétisé un réticulant supramoléculaire multifonctionnel à partir de molécules de cyclodextrine et d'adamantane comme indiqué sur la Figure 8 (a)²⁹. L'adamantane étant fonctionnalisé par une fonction vinylique, ce réticulant supramoléculaire est ensuite copolymérisé avec des monomères d'acrylamide (20 wt% en polymère) pour former un hydrogel de polyacrylamide supramoléculaire (Figure 8 (b)). Le réseau réticulé avec 0,2 mol% de réticulant supramoléculaire présente un module élastique de l'ordre de 400 Pa dans son état

d'équilibre de gonflement, ce qui est légèrement supérieur au module visqueux (environ 200 Pa). Les auteurs peuvent alors moduler les propriétés mécaniques de leur hydrogel en faisant varier le taux de réticulation dans leur système (Figure 8 (c)).

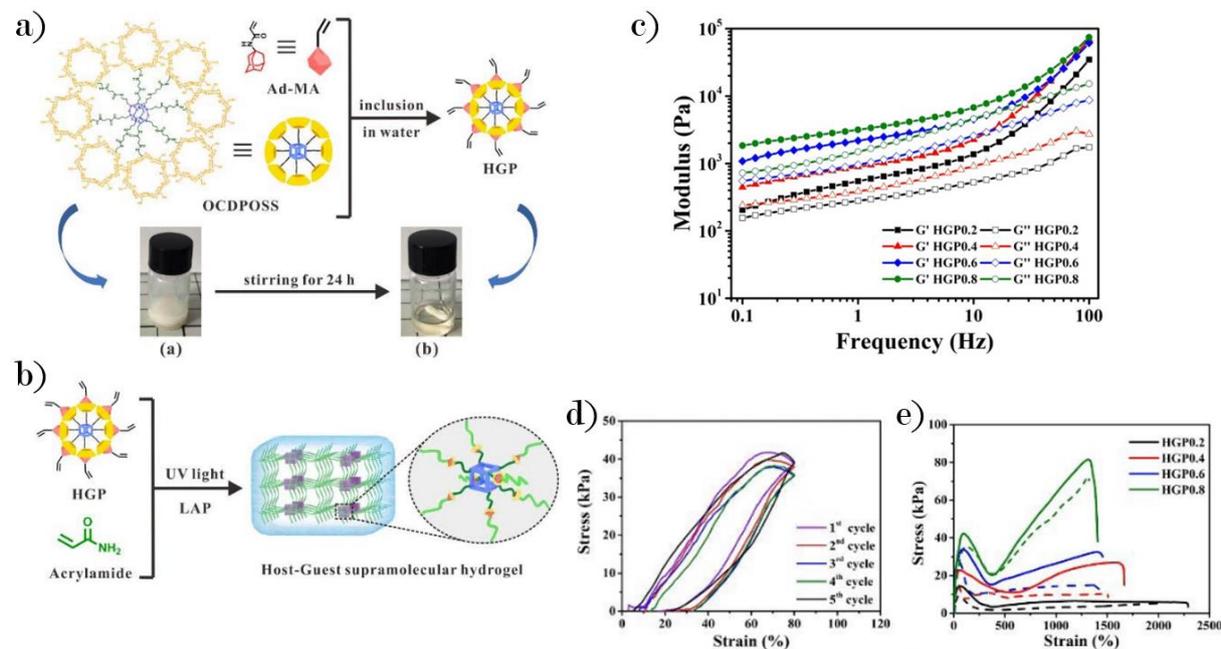


Figure 8. (a) Schéma de la préparation du réticulant supramoléculaire multifonctionnel basé sur des complexes hôte-invité de cyclodextrine (cône jaune) et d'adamantane (rouge). (b) Synthèse d'un hydrogel par copolymérisation radicalaire de ce réticulant avec des monomères d'acrylamide. (c) Propriétés rhéologiques des gels obtenus gonflés selon le taux de réticulation (HGPx où x correspond au taux de réticulation par rapport au monomère, $\gamma = 1\%$). (d) Tests de traction cyclique effectués sur un hydrogel présentant 0,8 mol% de réticulant supramoléculaire par rapport au monomère. (e) Les capacités d'auto-réparation du matériau sont évaluées pour différents taux de réticulation en comparant les courbes de contrainte-déformation mesurées sur un échantillon avant (trait plein) et après (trait pointillé) découpe puis reconnexion des portions du gel. D'après Zhou et al.²⁹

Ce matériau présente également des propriétés intéressantes de dissipation d'énergie et d'auto-réparation. La Figure 8 (d) montre qu'en dépit des différents cycles en traction le gel présente toujours la même allure de courbe contrainte-déformation et une hystérèse. Cela s'explique par la présence des liaisons supramoléculaires réversibles qui peuvent se défaire sous contrainte pour relaxer et se reformer lorsque le matériau est au repos. De même, lorsque le gel est coupé en deux et que les deux parties sont remises en contact pendant 30 min, la réversibilité des liaisons supramoléculaires permet de reconnecter les deux portions du gel. Un matériau présentant des propriétés mécaniques proches du gel initial est alors obtenu (Figure 8 (e)).

2.1.2.4. Complexe de coordination

Le complexe de coordination est un composé formé par l'interaction entre un cation métallique appartenant à la famille des métaux de transition (bloc d) et un ou plusieurs ligands possédant au moins une paire d'électrons libres pouvant stabiliser ce cation métallique grâce à la mise en commun

de leurs électrons. La formation du complexe engendre alors une dégénérescence des orbitales d du métal. Ce type d'interaction est très utilisé dans la formation de polymères ou de réseaux supramoléculaires. Sa grande force réside dans la variété des ligands (catechol, histidine, bipyridine, etc.) et des métaux existant car cela confère au système une certaine versatilité et une large gamme d'énergie d'interaction (allant de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui s'approche de la liaison covalente). Ainsi, en travaillant avec un seul type de ligand, l'utilisation de différents métaux permet de fortement modifier la dynamique et la force de la liaison de l'agent réticulant^{15,19,30-33}.

Le travail de Grindy *et al.* sur des hydrogels préparés par assemblage de polymères tetra-PEG via une liaison histidine-métal en est un bon exemple (Figure 9 (a))³⁴. Les polymères branchés à base de PEG sont fonctionnalisés aux extrémités par des groupements histidines qui complexent des cations métalliques tels que le nickel, le cuivre ou encore le zinc. Ce type de complexe de coordination est directement inspiré de la nature et plus particulièrement des fibres que les moules utilisent pour se fixer sur différents substrats sous l'eau.

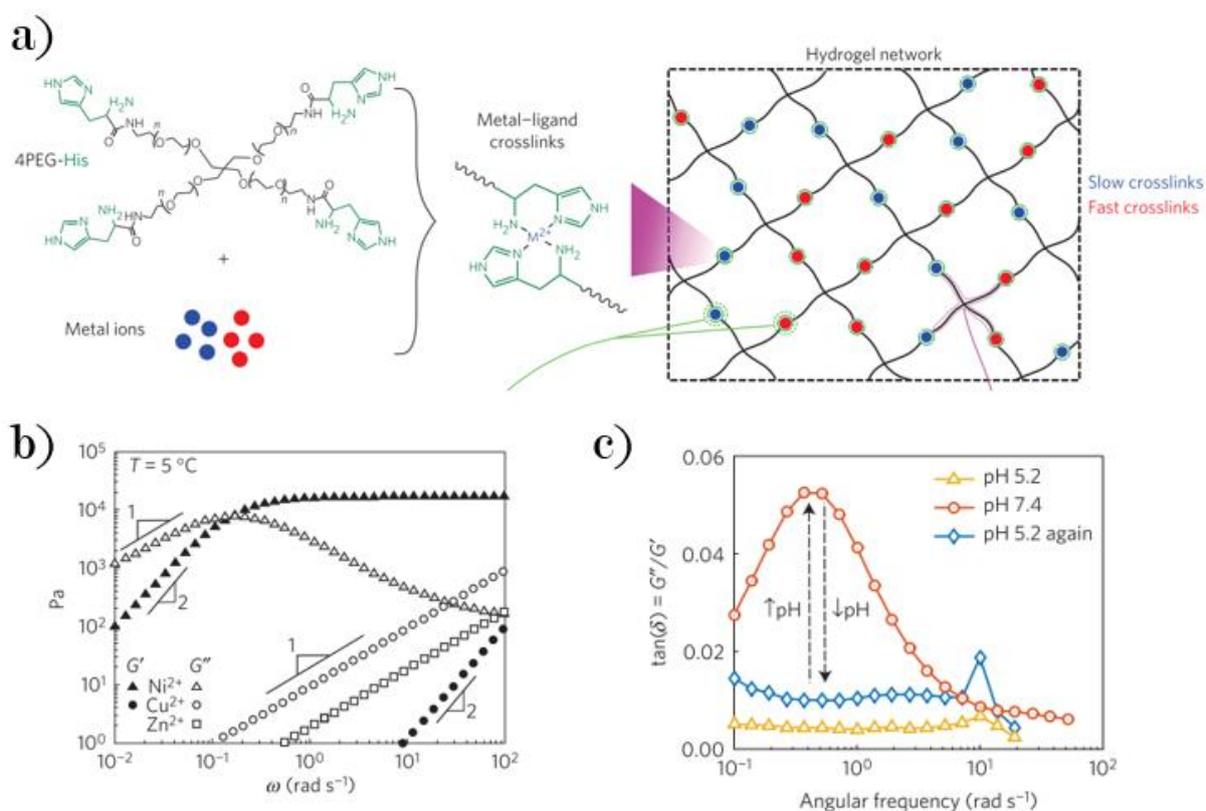


Figure 9. (a) Schéma d'hydrogel de tetra-PEG assemblés par la formation d'un complexe de coordination entre un cation métallique et deux ligands histidines. (b) Propriétés rhéologiques d'un gel réticulé en utilisant différents cations métalliques (9 wt% de polymère, $\gamma = 1 \%$, 5°C). (c) Variation des propriétés de dissipation d'énergie en fonction du pH. D'après Grindy *et al.*³⁴

Comme montré sur la Figure 9 (b), la complexation avec le nickel permet de former un gel avec un module élastique de presque 20 kPa et supérieur au module visqueux. Par contre, dans le cas du cuivre et du zinc, le mélange se comporte comme une solution de polymère où le module visqueux et par conséquent l'écoulement dominant le comportement rhéologique du matériau. Le mélange du nickel avec un des deux autres cations métalliques permet alors de moduler les propriétés dynamiques de l'hydrogel obtenu. D'autre part, la Figure 9 (c) montre que le système est stimuable par le pH puisqu'une baisse du pH permet de diminuer $\tan(\delta)$ et donc les propriétés dissipatives du matériau.

La complexation métal-ligands semble être un outil intéressant pour développer une réticulation physique qui soit compatible avec l'eau, dynamique, versatile et facilement adaptable. Elle permet alors d'obtenir des hydrogels aux propriétés mécaniques fortes mais stimulables. L'ensemble des avantages apportés par ce type d'interaction nous oriente donc vers ce choix de liaison non-covalente pour préparer un hydrogel stimuable. Parmi les nombreux ligands existant, nous décidons de nous concentrer sur la terpyridine qui est un des ligands les plus utilisés dans la chimie supramacromoléculaire.

2.2. La réticulation par complexe de terpyridine

2.2.1. Le complexe métal-terpyridine

Depuis les années 1990, le groupement terpyridine a connu un intérêt croissant notamment pour sa facilité de mise en œuvre et de fonctionnalisation et la grande stabilité des complexes formés. La terpyridine est un ligand tridentate qui peut se lier à un cation métallique par le doublet non-liant porté par chacun des atomes d'azote des trois cycles aromatiques (Figure 10). Cette particularité assure au complexe une plus grande stabilité comparée aux ligands monodentates comme la pyridine ou bidentates comme la bipyridine³⁵.

La formation de trois liaisons chélatantes influe également sur la géométrie du complexe formé. En effet, les métaux de transition de la première ligne du bloc d forment de façon préférentielle des complexes octaédriques comptant 6 liaisons de coordination. Ainsi, il ne sera possible de former que des monocomplexes ou des biscomplexes de terpyridine. Dans le cas d'un biscomplexe, la nature aromatique du ligand donne lieu à un octaèdre déformé où les ligands s'orientent perpendiculairement l'un à l'autre³⁶.

La grande stabilité des complexes de terpyridine est également expliquée par l'aspect à la fois σ -donneur (assuré par les azotes) et π -accepteur (assuré par les cycles aromatiques) du ligand³⁷. La terpyridine présente une orbitale π^* vide de même symétrie que les orbitales peuplées du cation métallique. Ceci induit une rétro-donation forte du métal vers le ligand ($d-\pi^*$) qui stabilise le cation

métallique riche en électrons et par conséquent le complexe³⁸. La stabilité du complexe est évaluée par la constante thermodynamique de formation du complexe. Comme le montre la Figure 10, elle est nommée K_1 dans le cas du monocomplexe et K_2 ou β_2 dans le cas du biscomplexe suivant qu'il soit formé à partir du monocomplexe ou de chacun des éléments libres (cation métallique et terpyridines).

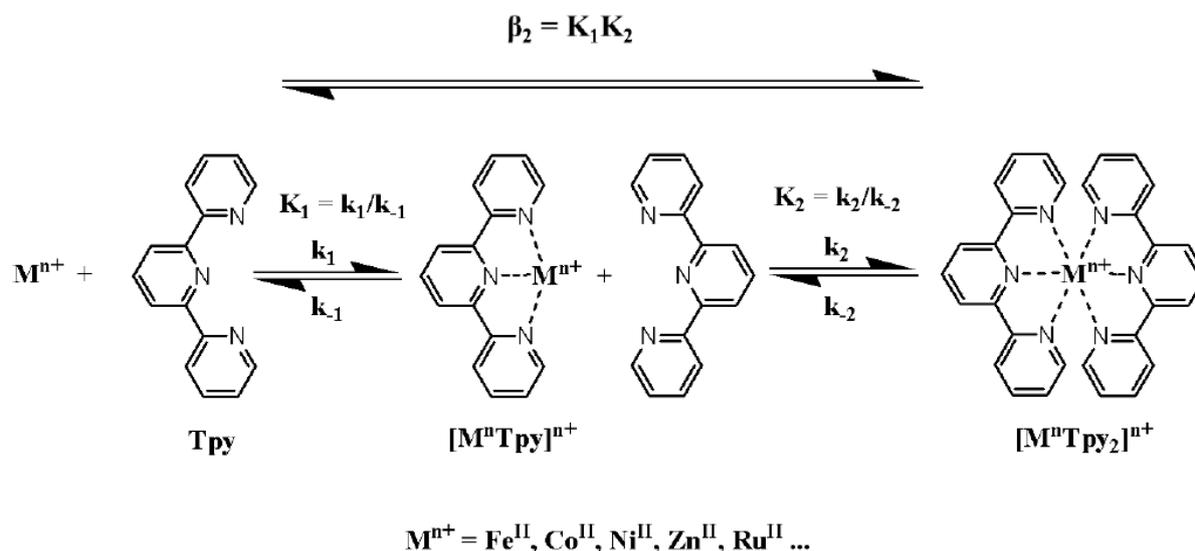


Figure 10. Constante thermodynamique et cinétique de formation du monocomplexe et du biscomplexe de terpyridine avec un cation métallique.

La stabilité du complexe dépend de plusieurs facteurs :

- Le nombre de ligands chélatés au cation métallique³⁶. Certains cations métalliques sont capables de former un monocomplexe comme le ruthénium(III), l'osmium(III) ou encore l'iridium(III). Cependant, la formation de biscomplexe est très favorisée pour la majorité des métaux.
- Le cation métallique utilisé. Selon la série d'Irving-Williams, la stabilité des complexes réalisés à partir des métaux de transition de la première ligne croit de la façon suivante : manganèse(II) < fer(II) < cobalt(II) < nickel(II) < cuivre(II)^{36,39,40}.
- Le solvant⁴¹ dont les propriétés chélatantes sont à prendre en compte et le pH qui joue sur l'état d'ionisation des terpyridines et la solubilité du cation métallique en solution^{42,43}.

Ces paramètres peuvent également jouer sur la stabilité cinétique des complexes qui est très importante pour la dynamique des objets supramoléculaires formés^{39,44}.

Un des atouts de la terpyridine réside également dans la photoactivité des complexes formés. Ainsi, l'outil de caractérisation de choix pour étudier la formation des complexes de terpyridine est la spectroscopie d'absorption UV-Visible puisque la gamme de longueur d'onde correspond à la gamme

d'énergie de transition des électrons entre les différents niveaux énergétiques des complexes de terpyridine.

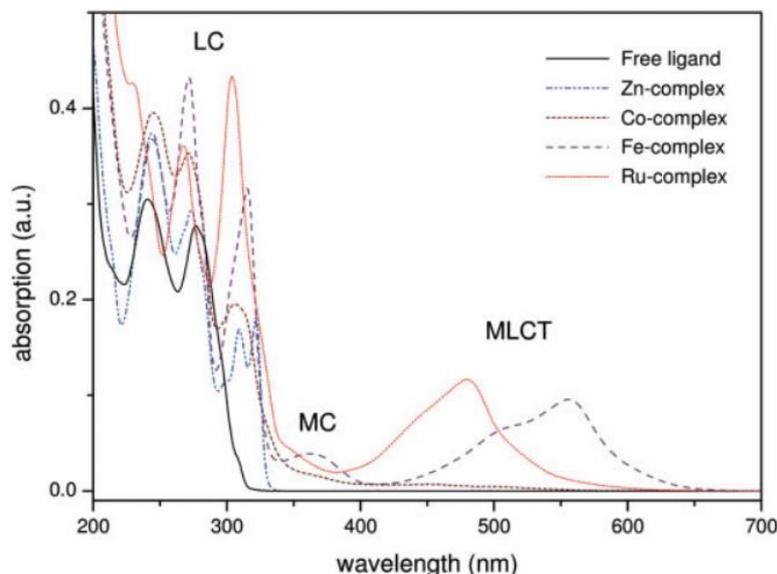


Figure 11. Spectres UV-Visibles mesurés sur des solutions de biscomplexe $[M(tpy)_2]^{2+}$ à l'état d'oxydation II dans l'acétonitrile. D'après Schubert *et al.*³⁶

En tant que ligand seul, la terpyridine présente des bandes d'absorption dans l'eau à environ 240 et 280 nm qui sont dues aux transitions entre les orbitales moléculaires π et π^* du système aromatique. La complexation avec un cation métallique fait apparaître une bande d'absorption vers 320 nm (transition centrée sur le métal) et une bande d'absorption large et intense à 556 nm dans le cas d'un biscomplexe de fer(II) et à 490 nm dans le cas du ruthénium(II). Ces bandes intenses sont attribuées à un transfert de charge du métal vers le ligand (Metal-To-Ligand Charge Transfer, MLCT) qui est dû à la rétro-donation du métal vers le ligand ($d-\pi^*$) précédemment explicitée.

2.2.2. Utilisation des complexes à base de terpyridines dans les réseaux macromoléculaires

De par sa structure, les groupements terpyridines permettent de former des complexes très directionnels. C'est une des raisons pour lesquelles son utilisation est très répandue pour former des assemblages métallo-supramoléculaires macromoléculaires de diverses architectures^{30,45-47}. Les premiers à introduire des terpyridines dans un environnement macromoléculaire sont Potts *et al.* et Hanabusa *et al.* en copolymérisant des monomères fonctionnalisés par une terpyridine avec des monomères de styrène, d'acétate de vinyle ou d'acide acrylique^{48,49}. Après cela, les recherches se sont alors orientées vers la formation de structures macromoléculaires linéaires ou branchées dans lesquelles le biscomplexe $[M(tpy)_2]^{2+}$ se situe au sein de la chaîne ou en fonctionnalités pendantes. La Figure 12 (a) résume les différentes architectures développées.

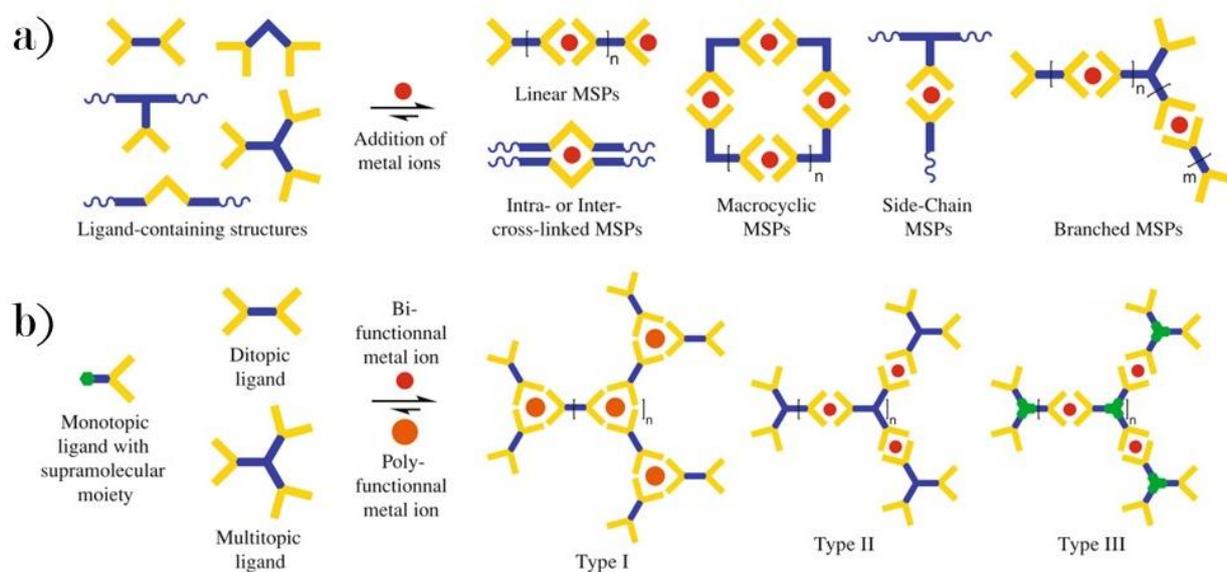


Figure 12. Représentation schématique de différentes structures de polymères (Metallo-Supramolecular Polymer, MSP) (a) et gels métallosupramoléculaires (b). Les extrémités jaunes représentent des terpyridines. D'après Brassinne *et al.*⁴⁷

Parmi les avancées récentes sur cette thématique, nous pouvons mentionner la réalisation de copolymères à blocs grâce à la formation d'un biscomplexe hétéroleptique où un cation métallique est complexé par deux ligands terpyridines fonctionnalisés de façon différente. Le ruthénium est un bon candidat pour former ce type de structure asymétrique puisque le ruthénium(III) est capable de former un monocomplexe très stable avec les terpyridines. Ainsi, une deuxième étape de réduction du ruthénium(III) en ruthénium(II) en présence d'un nouveau ligand de terpyridine libre permet l'obtention d'un biscomplexe de ruthénium et terpyridines connectant deux blocs de nature chimique différente. Lohmeijer *et al.* ont utilisé cette technique pour élaborer des copolymères à blocs amphiphiles constitués d'un bloc hydrophile de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et d'un bloc hydrophobe de poly(éthylène-co-butylène) (PEB)⁵⁰ (Figure 13). De tels copolymères forment dans l'eau des micelles stimulables par l'ajout d'un ligand compétiteur permettant de séparer le cœur et la couronne micellaire.

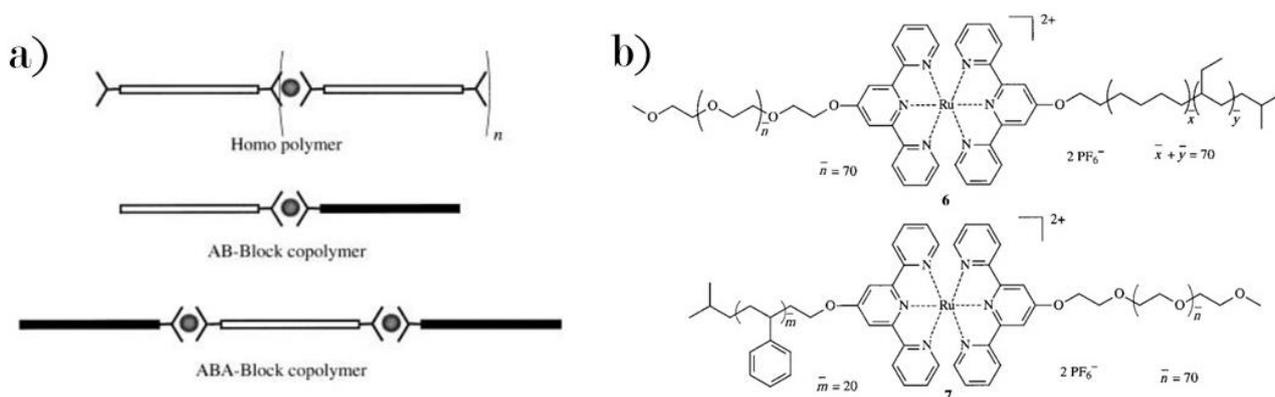


Figure 13. (a) Représentation schématique de la formation de copolymères à blocs à partir d'un complexe hétéroleptique de $[Ru(tpy)_2]^{2+}$. Des copolymères à blocs PEO-[Ru]-PEB et PS-[Ru]-PEO sont ainsi obtenus (b). D'après Lohmeijer et al.⁵⁰

La possibilité de connecter des chaînes de polymère entre elles a ouvert la porte à la formation de gels métallos-supramoléculaires où la réticulation est assurée par un biscomplexe de terpyridine (Figure 12 (b)). Au début des années 2000, les équipes de Tew et de Schubert sont les premières à observer la formation de ces gels métallos-supramoléculaires lors de l'ajout d'un cation métallique à une solution de chaînes de polyméthacrylate ou de poly(méthacrylate de méthyle) présentant des fonctions pendantes terpyridines (Figure 14)^{51,52}. La Figure 14 (b) montre que la viscosité de la solution du polymère fonctionnalisé en présence de cuivre(II) est plus importante que celle du polymère non fonctionnalisé, révélant ainsi la connexion des chaînes entre elles.

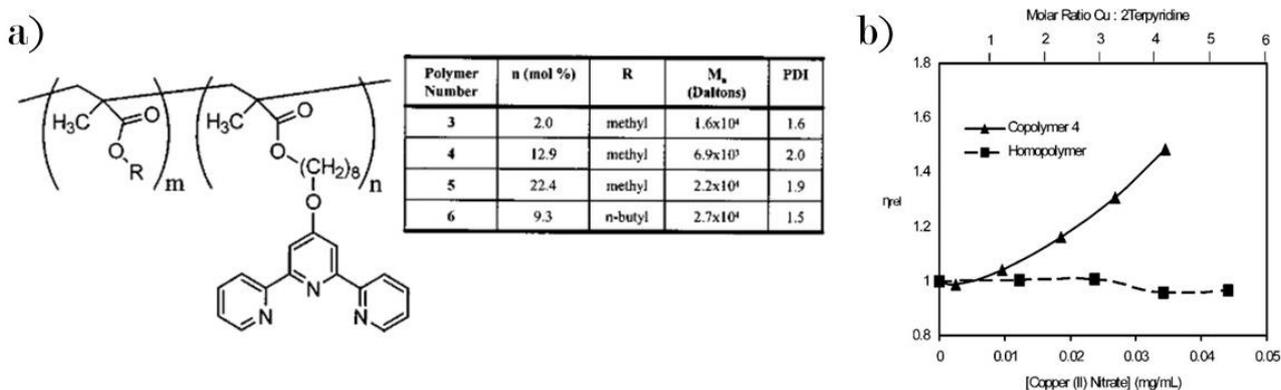


Figure 14. Lorsque le copolymère de méthacrylate de méthyle ou *n*-butyle présentant des fonctions terpyridines (0,35 wt%) (a) est mis en présence de cuivre(II), la viscosité relative de la solution par rapport au solvant (mélange chloroforme : méthanol, 50/50) augmente (b). Ce n'est pas le cas lorsque le polymère ne contient pas de terpyridine. D'après Calzia et al.⁵¹

Depuis, le développement de gels réticulés à partir du biscomplexe $[M(tpy)_2]^{2+}$ s'est poursuivi en variant le monomère (éthylène glycol, chlorure de vinyle) utilisé mais toujours en milieu organique^{53,54}.

Le système est notamment utilisé pour réaliser des gels auto-oscillants, basé sur la réaction oscillante de Belousov-Zhabotinsky, comme représenté sur la Figure 15.

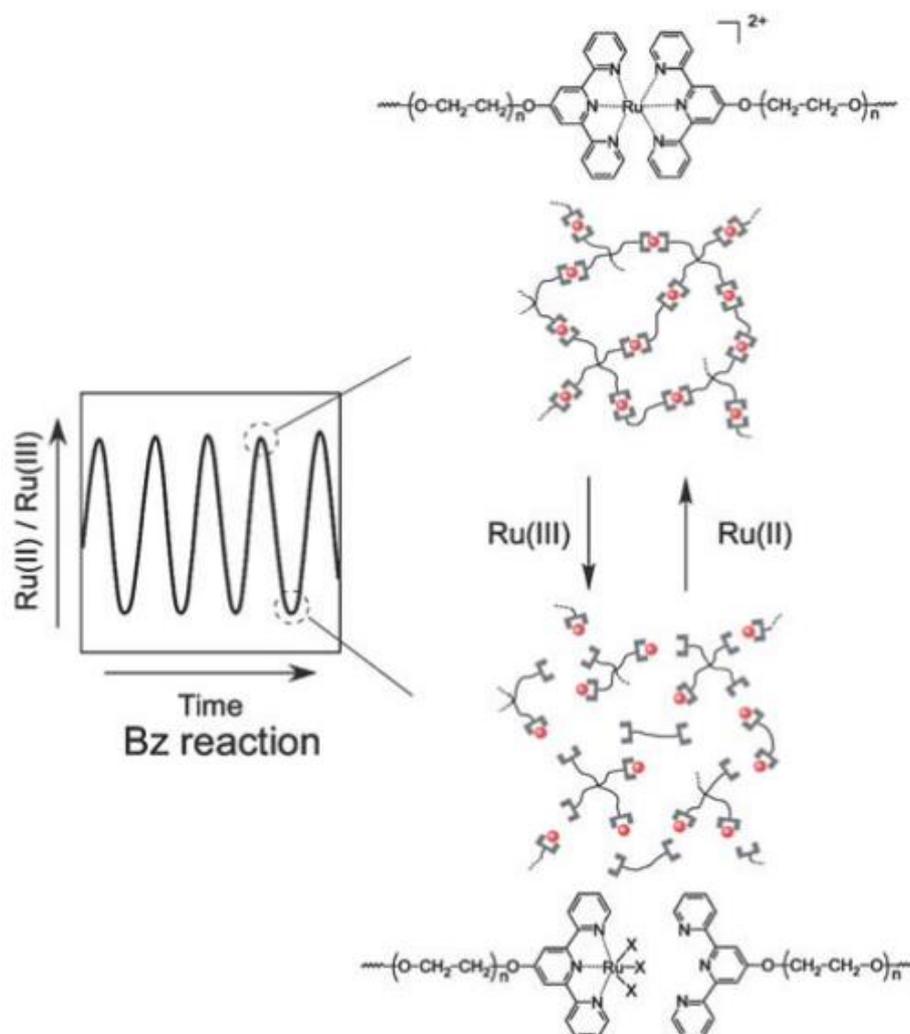


Figure 15. Représentation du processus de réaction oscillante sur un système de poly(éthylène glycol) réticulé par le biscomplexe $[Ru(tpy)_2]^{2+}$. Plus précisément, le système contient des tetra-PEG et des chaînes linéaires de PEG tous deux fonctionnalisés à leurs extrémités par des ligands terpyridines. Les oscillations sur la figure de gauche peuvent représenter les oscillations de l'absorbance à 490 nm (bande d'absorption caractéristique du $[Ru(tpy)_2]^{2+}$) ou de la viscosité de la solution (à 3 wt% en polymère). D'après Ueno et al.⁵⁵

Ces systèmes sont souvent étudiés dans l'eau mais comme leur synthèse est réalisée en milieu organique il est nécessaire de changer de solvant. Afin de caractériser ces hydrogels supramoléculaires dans leur état de préparation, il est important de préparer le gel directement dans l'eau. Malheureusement l'hydrophobicité des terpyridines limite les voies de synthèse possibles. Pour contourner ce problème, une première stratégie consiste à réaliser la synthèse dans l'eau par copolymérisation micellaire de monomères fonctionnalisés par une terpyridine et de monomères hydrophiles^{56,57} (Figure 16 (b)). Zhu *et al.* ont ainsi pu obtenir un hydrogel de polyacrylamide réticulé chimiquement et présentant des unités répétitives porteuses de fonctions terpyridines. Ces dernières

assurent la fluorescence du gel sous irradiation UV (Figure 16 (c)). L'ajout d'un cation métallique connectant les terpyridines localisées dans les micelles éteint localement la fluorescence, ce qui permet d'inscrire sur le gel un motif qui se révèle uniquement à la lumière UV. Cependant, ce type de copolymérisation micellaire forme des blocs hydrophobes ne permettant donc pas une répartition homogène du monomère de terpyridine dans le réseau⁵⁸.

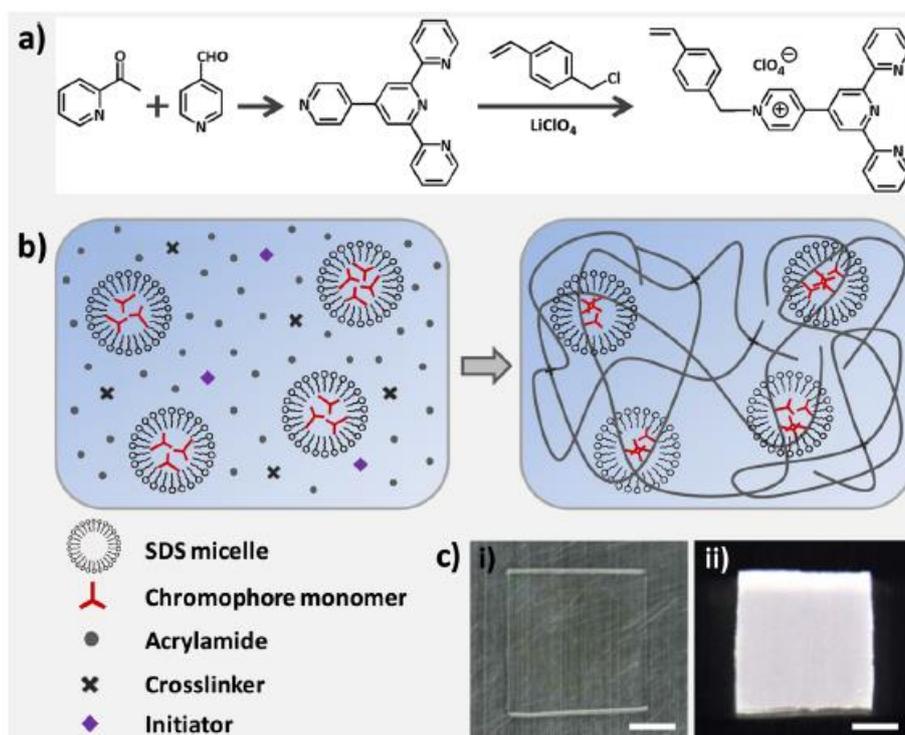


Figure 16. (a) Schéma de la synthèse du monomère à base de terpyridine qui sert également de chromophore. (b) Préparation d'hydrogel fluorescent par copolymérisation micellaire entre le chromophore et de l'acrylamide. (c) Aspect de l'hydrogel à la lumière naturelle (i) et sous irradiation UV (ii). D'après Zhu et al.⁵⁶

Une deuxième stratégie de préparation d'hydrogel réticulé par $[M(tpy)_2]^{2+}$ consiste à l'assembler des éléments macromoléculaires pré-formés et pré-fonctionnalisés. Cette méthode repose sur une synthèse en deux étapes :

- 1) La synthèse en milieu organique de chaînes de polymère hydrophile présentant des terpyridines pendantes.
- 2) La connexion de ces chaînes en milieu aqueux grâce à la présence d'un cation métallique.

Par exemple, Xu *et al.* utilisent cette technique pour préparer un hydrogel metallo-supramoléculaire de poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) (PiPOx) à partir de chaînes de polymère fonctionnalisées par des terpyridines dans le diméthylformamide (DMF) en suivant le schéma de la Figure 17 (a)⁵⁹. L'ajout d'une quantité stœchiométrique de fer(II) ou de nickel(II) à une solution aqueuse de ces chaînes permet l'obtention d'un gel pour des concentrations en polymère excédant 7 wt%. Ces deux gels présentent

un module élastique de presque 2000 Pa. A plus forte concentration, i.e. 20 wt% en polymère, le cobalt(II) et le zinc(II) permettent l'obtention d'un gel dynamique qui a la capacité de s'écouler au-delà d'un temps caractéristique calculé à partir du croisement des courbes du module élastique et du module visqueux de la Figure 17 (b). Cette propriété permet alors au gel d'être auto-réparant.

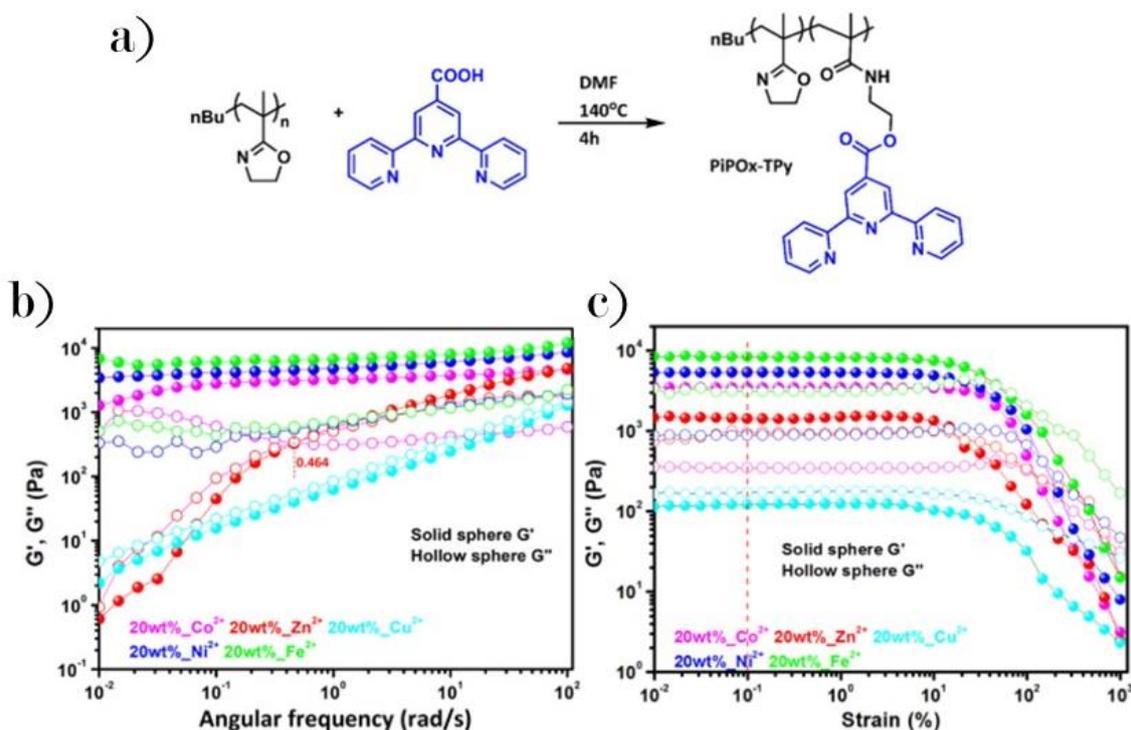


Figure 17. (a) Synthèse du polymère de PiPOx fonctionnalisé terpyridine. Propriétés rhéologiques (G' et G'') des gels formés à partir de 20 wt% de polymère et réticulés avec 9 mol% de biscomplexes de terpyridine et différents cations métalliques : (b) balayage en fréquence ($\gamma = 0,1$ %) et (c) balayage en déformation ($\omega = 3$ rad/s). D'après Xu et al.⁵⁹

L'équipe de Seiffert utilise également la voie de synthèse en deux étapes pour connecter des tetra-PEG et ainsi former des réseaux plus homogènes⁶⁰⁻⁶². Dans leur article paru en 2014, Seiffert et ses collaborateurs fonctionnalisent dans un premier temps les extrémités de chaque bras d'un tetra-PEG par des terpyridines grâce à la chimie clic⁶⁰. Ensuite, ils construisent un gel dans différents solvants (eau, DMF ou un mélange 1:1 de chloroforme-méthanol) en ajoutant une solution de cation métallique (Figure 18 (a)). Selon le métal, différents comportements rhéologiques sont obtenus : à 13 wt% en polymère, le zinc(II) et le cobalt(II) permettent la formation d'hydrogel avec des dynamiques différentes et un module élastique de 10 et 20 kPa respectivement alors que le manganèse(II) ne forme pas de réseau (solution fluide de polymère) (Figure 18 (b)). Ces expériences révèlent à quel point les propriétés des réseaux supramoléculaires réticulés par des complexes $[M(tpy)_2]^{2+}$ dépendent de la

nature du cation métallique. La dynamique ainsi que la thermodynamique du biscomplexe ont un impact direct sur la dynamique et l'élasticité du réseau.

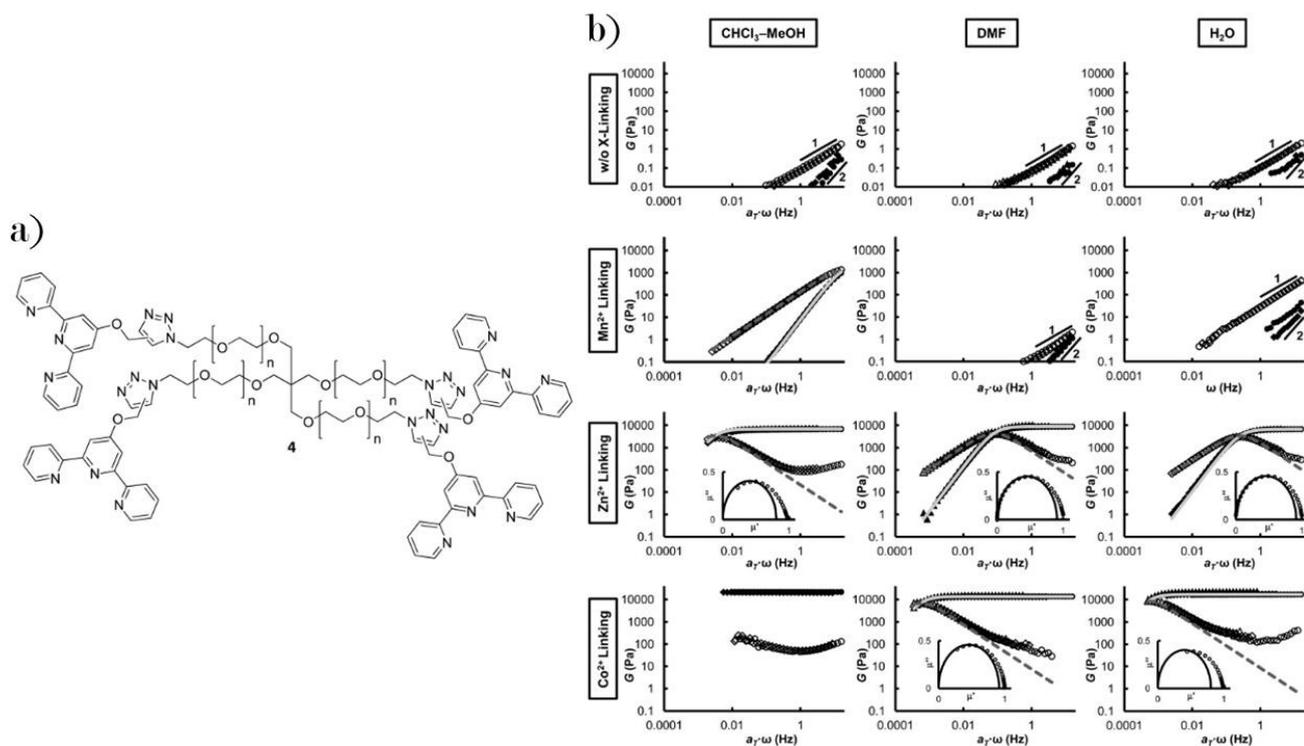
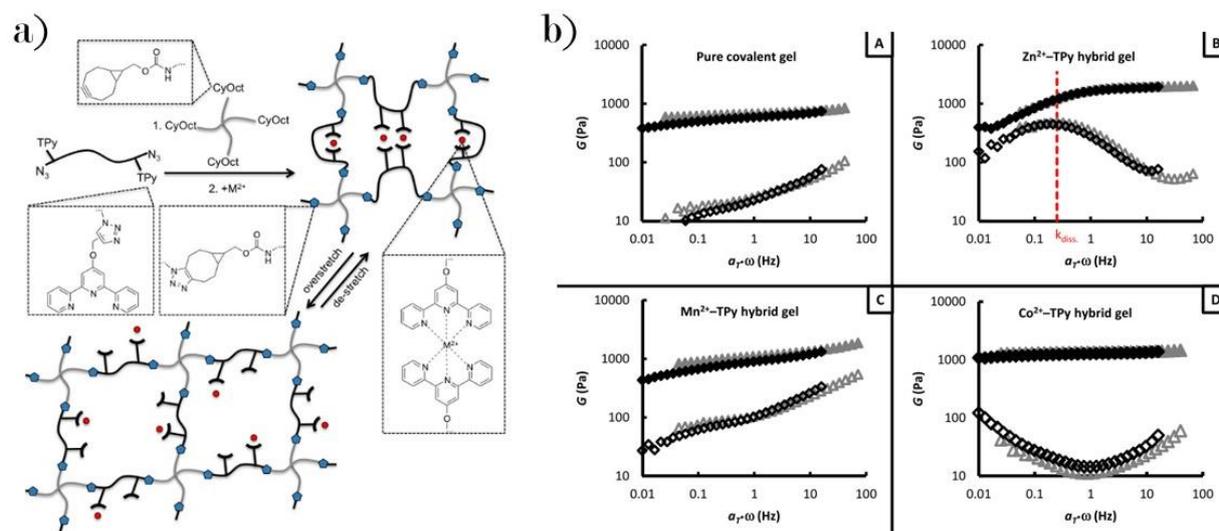


Figure 18. (a) Tetra-PEG fonctionnalisé par des terpyridines à chaque bras. (b) Propriétés rhéologiques de gels préparés par assemblage de Tetra-PEG en présence de différents cations métalliques ou en leur absence (1^{ère} ligne) (13 wt% polymère) : évolution du G' (symbole plein) et du G'' (symbole vide) en fonction de la fréquence réduite obtenue par superposition temps-température par rapport à 10 °C. D'après Rossow et al.⁶⁰

Dans une autre étude, l'équipe de Seiffert utilise la complexation terpyridine-métal pour ajouter une réticulation dynamique à un gel initialement réticulé de façon covalente et ainsi préparer des gels réticulés chimiquement et physiquement, que nous nommerons par la suite « gels duals » (Figure 19 (a))^{61,62}. La synthèse se fait encore en deux étapes. Dans un premier temps, les auteurs fonctionnalisent une chaîne linéaire de PEG avec une fonction terpyridine et un groupement azoture à chaque extrémité en solvant organique. La fonction azoture permet la connexion des chaînes linéaires de PEG aux Tetra-PEG grâce à leur complémentarité avec les cyclooctines présents à chaque bout de bras du Tetra-PEG. Cette connexion se fait dans l'eau (7 wt% de polymère) en même temps que la réticulation des terpyridines via l'ajout d'un cation métallique. La caractérisation par rhéologie des gels duals obtenus montre que l'ajout de la réticulation supramoléculaire permet d'accroître le module élastique du gel lorsque le cobalt ($G' \sim 1500 Pa$) ou le zinc ($G' \sim 1800 Pa$) sont utilisés (Figure 19 (b)). Ici encore, la nature du cation métallique contrôle la réponse dynamique du gel et sa capacité à former un point de réticulation stable. Ainsi, comme mentionné précédemment, le manganèse ne permet pas de créer suffisamment de points de réticulation supramoléculaires pour former un gel. Cependant, il joue

parfaitement le rôle de fusible qui dissipe de l'énergie mécanique et protège ainsi le réseau covalent lorsque celui-ci est soumis à une contrainte.



L'étude de ces systèmes de tetra-PEG assemblés grâce à la formation d'un biscomplexe $[\text{M}(\text{tpy})_2]^{2+}$ a permis de mieux comprendre l'impact de la thermodynamique et de la cinétique de la liaison supramoléculaire sur les propriétés mécaniques des gels. Cependant, ces systèmes laissent peu de place à la versatilité puisqu'ils sont limités en termes de monomères hydrosolubles accessibles.

Cette deuxième stratégie basée sur l'assemblage de chaînes de polymère fonctionnalisées est la plus utilisée pour préparer en milieu aqueux des hydrogels supramoléculaires à partir de la liaison $[\text{M}(\text{tpy})_2]^{2+}$. C'est aussi la voie la plus répandue pour préparer des hydrogels supramoléculaires de façon générale. A titre d'exemple, sur l'ensemble des articles présentés en 2.1.2, seul le système cyclodextrine-adamantane proposé par Zhou *et al.* offre la possibilité de construire l'hydrogel supramoléculaire par copolymérisation des monomères avec le réticulant supramoléculaire sous sa forme assemblée²⁹. Dans le cas du biscomplexe terpyridine-métal, si la méthode d'assemblage permet de travailler avec une grande variété de métaux, elle est aussi contraignante puisqu'elle nécessite un changement de solvant. De plus, les équipes de Hoogenboom et Kikuchi alertent sur le fait que cette voie de synthèse ne soit pas adaptée à la préparation d'hydrogels réticulés par des complexes ayant une grande stabilité thermodynamique et cinétique^{63,64}. En effet, la forte énergie d'interaction entre les terpyridines et un métal comme le fer(II) ou le nickel(II) limite la diffusion des ions métalliques dans le réseau de polymère et favorise la formation de liaison intra-chaîne plutôt qu'inter-chaîne. Cela peut

générer des inhomogénéités topologiques, telles que des boucles, qui ont un impact sur les propriétés mécaniques du gel puisque ces chaînes ne sont pas élastiquement actives (1.1.3). Ce dernier point est d'ailleurs évoqué par Xu *et al.*⁵⁹ et Yang *et al.*⁶⁵ pour expliquer l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques de module élastique. De même, Seiffert *et al.* ont observé en diffusion de la lumière et en RMN du solide (montée des cohérences à deux quanta) une plus grande hétérogénéité des réseaux duals de tetra-PEG présentés précédemment, lorsque des métaux ayant une forte interaction avec les terpyridines sont utilisés⁶².

Il est également important de noter que les auteurs utilisant la stratégie d'assemblage travaillent en général avec des taux de réticulation compris entre 1 et 10 mol% par rapport au monomère. En effet, nous pouvons raisonnablement penser qu'il est nécessaire d'introduire une concentration minimale en terpyridines afin de s'assurer que deux ligands parviennent à interagir ensemble pour former un biscomplexe. Il est ainsi nécessaire d'avoir un taux de réticulation minimum pour obtenir une réticulation efficace, ce qui limite la gamme de taux de réticulation accessible pour la méthode d'assemblage. De plus, après ajout du cation métallique, nous ne sommes pas assurés que toutes les terpyridines aient pu interagir ensemble. En effet, un trop grand éloignement des terpyridines ne permettrait pas de former un biscomplexe, par exemple. Il est donc difficile de connaître exactement la quantité de terpyridines engagées dans les biscomplexes $[M(tpy)_2]^{2+}$. La constante de formation du biscomplexe étant élevée pour la plupart des métaux de transition, il est considéré qu'en moyenne toutes les terpyridines sont complexées avec un cation métallique. Mais est-ce vraiment le cas ? Se pourrait-il que certaines terpyridines restent libres par manque de ligand dans le voisinage pour former un biscomplexe ?

Parmi les nombreux travaux relatifs aux gels contenant des interactions supramoléculaires telles que la liaison terpyridine-métal, l'article de Zhou *et al.* propose une approche un peu différente qui pourrait répondre aux limitations de la préparation par assemblage⁶⁶. En effet, ces auteurs ont préparé un gel de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) réticulé chimiquement et présentant des unités répétitives porteuses de groupements $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ pour réaliser la réaction oscillante de Belousov-Zhabotinsky. Pour cela, ils proposent deux voies de synthèse qui sont présentées sur la Figure 20 : la première correspond à une post-fonctionnalisation du gel par complexation des terpyridines pendantes avec le monocomplexe de Ru(III) (requiert deux étapes) et la seconde se base sur la copolymérisation du NIPAM et d'un monomère fonctionnalisé par le biscomplexe de Ru(II) sous sa forme complète (requiert seulement une étape). Les auteurs observent que la voie 1 présente une inhomogénéité de fonctionnalisation due à la diffusion limitée du monocomplexe à travers le gel jusqu'aux terpyridines pendantes. A l'inverse, la présence du complexe ne semble pas impacter la polymérisation et la construction du gel sur la voie 2. Dans le cadre de cet article, cette voie de synthèse en une seule étape

a été utilisée dans un solvant organique (diméthylsulfoxyde) mais nous pouvons nous demander si elle pourrait être adaptée en milieu aqueux pour la réticulation d'un hydrogel.

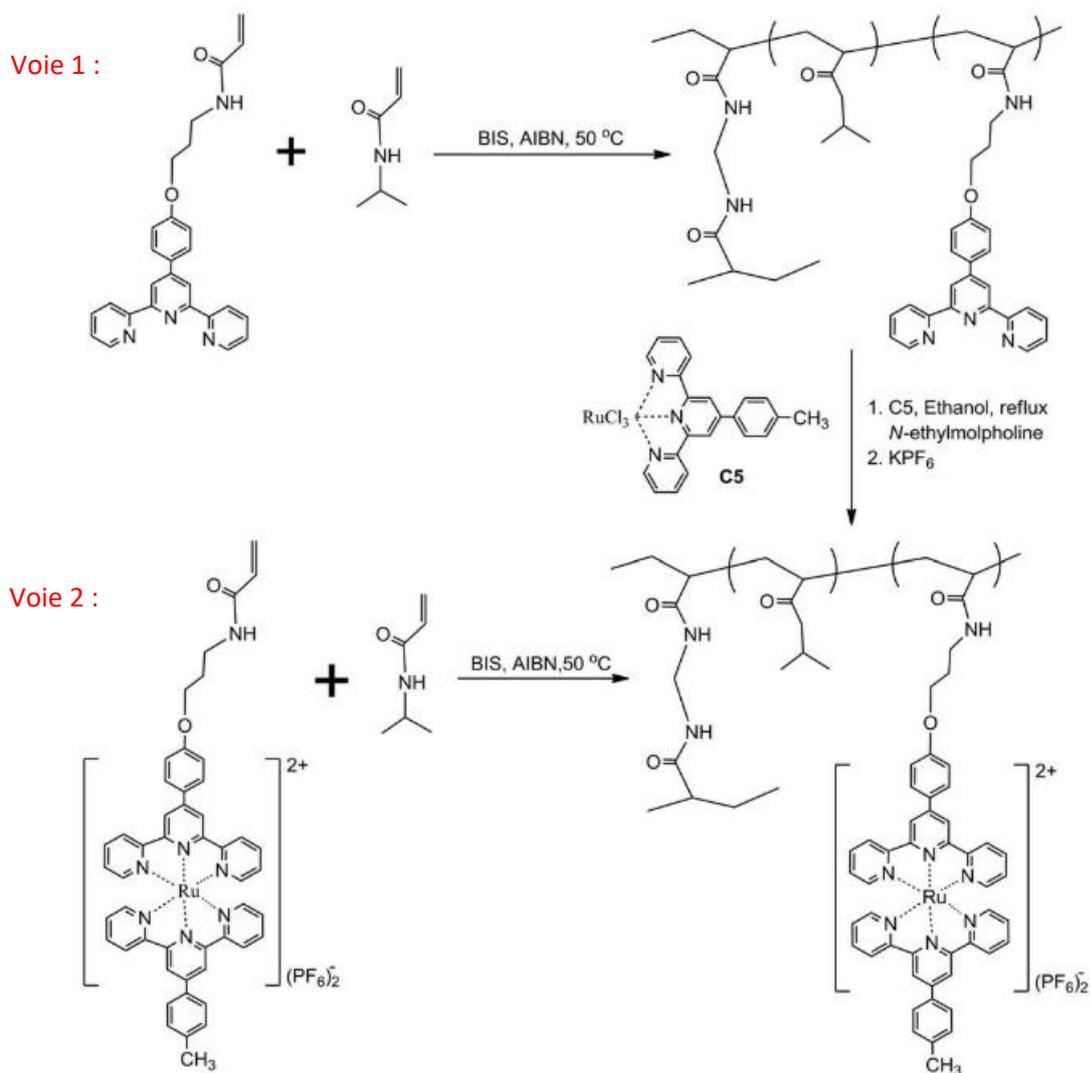


Figure 20. Voies de synthèse proposées par Zhou et al. pour préparer un gel réticulé de façon chimique et présentant des groupements pendants $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ le long de la chaîne.⁶⁶

La littérature rapporte donc l'intérêt pour diverses applications de synthétiser des hydrogels dont les propriétés sont modulables. Pour cela, la chimie supramoléculaire représente une voie intéressante avec une grande variété d'interactions. Plus particulièrement, la chimie de coordination permet de réaliser des liaisons non-covalentes très modulables qui peuvent être facilement implémentées dans un système macromoléculaire. Le ligand terpyridine est ainsi l'un des plus étudiés pour la réticulation d'hydrogels supramoléculaires. Le plus souvent, l'élaboration de tels matériaux se fait par assemblage de chaînes de polymère préformées et fonctionnalisées par des groupements terpyridines qui peuvent complexer avec un cation métallique dans un second temps. Mais cette méthode de préparation présente certaines limites. Dans l'objectif de réaliser un hydrogel supramoléculaire réticulé à partir d'un biscomplexe de $[M(tpy)_2]^{2+}$ en une seule étape dans l'eau, nous pouvons nous demander si la copolymérisation de monomères avec un réticulant supramoléculaire contenant directement le biscomplexe serait une voie de synthèse viable. Cette méthode alternative soulève les questions suivantes :

- Quel serait alors la structure et les propriétés de l'hydrogel obtenu ? Seraient-elles similaires à celles d'un hydrogel réticulé de façon covalente et qui utilise le même processus de copolymérisation entre les monomères et le réticulant ?
- Cette voie de synthèse offre-t-elle un contrôle plus précis sur le design de l'hydrogel formé par rapport à celle d'assemblage de chaînes fonctionnalisées ? Notamment par rapport aux questions autour du taux de réticulation final, de sa répartition dans le gel et de la capacité à former des liaisons inter-chaînes sur lesquelles pèchent la stratégie de synthèse en deux étapes.
- Quelle versatilité nous offre cette méthode de synthèse ?

Dans la suite du manuscrit, nous nous attacherons à apporter des réponses à ces questions.

Références

1. Morozova, S., Hitimana, E., Dhakal, S., Wilcox, K. G. & Estrin, D. Scattering methods for determining structure and dynamics of polymer gels. *J. Appl. Phys.* **129**, (2021).
2. Majcher, M. J. & Hoare, T. Hydrogel Synthesis and Design. in (eds. Jafar Mazumder, M. A., Sheardown, H. & Al-Ahmed, A.) 1–41 (Springer International Publishing, 2018)..
3. Okay, O. Hydrogel Sensors and Actuators. in *Hydrogel Sensors and Actuators* vol. 6 1–15 (2010).
4. Shibayama, M. & Norisuye, T. Gel formation analyses by dynamic light scattering. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 641–659 (2002).
5. Sakai, T., Matsunaga, T., Yamamoto, Y., Ito, C., Yoshida, R., Suzuki, S., Sasaki, N., Shibayama, M. & Chung, U. Design and Fabrication of a High-Strength Hydrogel with Ideally Homogeneous Network Structure from Tetrahedron-like Macromonomers. *Macromolecules* **41**, 5379–5384 (2008).
6. Caló, E. & Khutoryanskiy, V. V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65**, 252–267 (2015).
7. Peppas, N. A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J. H. & Zhang, J. Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2**, 9–29 (2000).
8. Lee, K. Y. & Mooney, D. J. Hydrogels for Tissue Engineering. *Chem. Rev.* **101**, 1869–1880 (2001).
9. Rudzinski, W. E., Dave, A. M., Vaishnav, U. H., Kumbar, S. G., Kulkarni, A. R. & Aminabhavi, T. M. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Des. Monomers Polym.* **5**, 39–65 (2002).
10. Zhao, F., Zhou, X., Liu, Y., Shi, Y., Dai, Y. & Yu, G. Super Moisture-Absorbent Gels for All-Weather Atmospheric Water Harvesting. *Adv. Mater.* **31**, (2019).
11. Chen, B. & Chrambach, A. Estimation of polymerization efficiency in the formation of polyacrylamide gel, using continuous optical scanning during polymerization. *J. Biochem. Biophys. Methods* **1**, 105–116 (1979).
12. White, J. A. & Deen, W. M. Agarose-dextran gels as synthetic analogs of glomerular basement membrane: Water permeability. *Biophys. J.* **82**, 2081–2089 (2002).
13. Lehn, J.-M. From Molecular to Supramolecular Chemistry. *Supramolecular Chemistry* 1–9

- (2006).
14. Friese, V. A. & Kurth, D. G. From coordination complexes to coordination polymers through self-assembly. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14**, 81–93 (2009).
 15. Seiffert, S. *Supramolecular Polymer Networks and Gels*. vol. 268 (2015).
 16. Noro, A., Hayashi, M. & Matsushita, Y. Design and properties of supramolecular polymer gels. *Soft Matter* **8**, 6416–6429 (2012).
 17. Eelkema, R. & Pich, A. Pros and Cons: Supramolecular or Macromolecular: What Is Best for Functional Hydrogels with Advanced Properties? *Adv. Mater.* **32**, (2020).
 18. Shibayama, M. Small Angle Neutron Scattering on Gels. *Soft Matter Charact.* 783–832 (2008).
 19. Appel, E. A., del Barrio, J., Loh, X. J. & Scherman, O. A. Supramolecular polymeric hydrogels. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6195–6214 (2012).
 20. Wang, S. & Urban, M. W. Self-healing polymers. *Nat. Rev. Mater.* **5**, 562–583 (2020).
 21. Sijbesma, R. P., Beijer, F. H., Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Hirschberg, J. H. K. K., Lange, R. F. M., Lowe, J. K. L. & Meijer, E. W. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science (80-.)*. **278**, 1601–1604 (1997).
 22. Dankers, P. Y. W., Hermans, T. M., Baughman, T. W., Kamikawa, Y., Kieltyka, R. E., Bastings, M. M. C., Janssen, H. M., Sommerdijk, N. A. J. M., Larsen, A., Van Luyn, M. J. A., *et al.* Hierarchical formation of supramolecular transient networks in water: A modular injectable delivery system. *Adv. Mater.* **24**, 2703–2709 (2012).
 23. Zhang, G., Ngai, T., Deng, Y. & Wang, C. An Injectable Hydrogel with Excellent Self-Healing Property Based on Quadruple Hydrogen Bonding. *Macromol. Chem. Phys.* **217**, 2172–2181 (2016).
 24. Calvet, D., Wong, J. Y. & Giasson, S. Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: Importance of cross-link density and temperature. *Macromolecules* **37**, 7762–7771 (2004).
 25. Hunt, J. N., Feldman, K. E., Lynd, N. A., Deek, J., Campos, L. M., Spruell, J. M., Hernandez, B. M., Kramer, E. J. & Hawker, C. J. Tunable, High Modulus Hydrogels Driven by Ionic Coacervation. *Adv. Mater.* **23**, 2327–2331 (2011).
 26. Sinawang, G., Osaki, M., Takashima, Y., Yamaguchi, H. & Harada, A. Supramolecular self-healing

- materials from non-covalent cross-linking host-guest interactions. *Chem. Commun.* **56**, 4381–4395 (2020).
27. Del Valle, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochem.* **39**, 1033–1046 (2004).
 28. Challa, R., Ahuja, A., Ali, J. & Khar, R. K. Cyclodextrins in drug delivery: An updated review. *AAPS PharmSciTech* **6**, (2005).
 29. Zhou, Y., Zhang, Y., Dai, Z., Jiang, F., Tian, J. & Zhang, W. A super-stretchable, self-healing and injectable supramolecular hydrogel constructed by a host-guest crosslinker. *Biomater. Sci.* **8**, 3359–3369 (2020).
 30. Winter, A. & Schubert, U. S. Synthesis and characterization of metallo-supramolecular polymers. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 5311–5357 (2016).
 31. Götz, S., Zechel, S., Hager, M. D., Newkome, G. R. & Schubert, U. S. Versatile Applications of Metallopolymers. *Prog. Polym. Sci.* 101428 (2021).
 32. Liu, X., Zhao, L., Liu, F., Astruc, D. & Gu, H. Supramolecular redox-responsive ferrocene hydrogels and microgels. *Coord. Chem. Rev.* **419**, (2020).
 33. Debertrand, L., Zhao, J., Creton, C. & Narita, T. Swelling and Mechanical Properties of Polyacrylamide-Derivative Dual-Crosslink Hydrogels Having Metal–Ligand Coordination Bonds as Transient Crosslinks. *Gels* **7**, 72 (2021).
 34. Grindy, S. C., Learsch, R., Mozhdghi, D., Cheng, J., Barrett, D. G., Guan, Z., Messersmith, P. B. & Holten-Andersen, N. Control of hierarchical polymer mechanics with bioinspired metal-coordination dynamics. *Nat. Mater.* **14**, 1210–1216 (2015).
 35. Dobrawa, R. & Würthner, F. Metallosupramolecular approach toward functional coordination polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **43**, 4981–4995 (2005).
 36. Schubert, U. S., Hofmeier, H. & Newkome, G. R. *Modern Terpyridine Chemistry. Modern Terpyridine Chemistry* (2006).
 37. Wei, C., He, Y., Shi, X. & Song, Z. Terpyridine-metal complexes: Applications in catalysis and supramolecular chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **385**, 1–19 (2019).
 38. Constable, E. C. The coordination chemistry of 2,2':6',2''-terpyridine and higher oligopyridines. *Adv. Inorg. Chem.* **30**, 69–121 (1986).

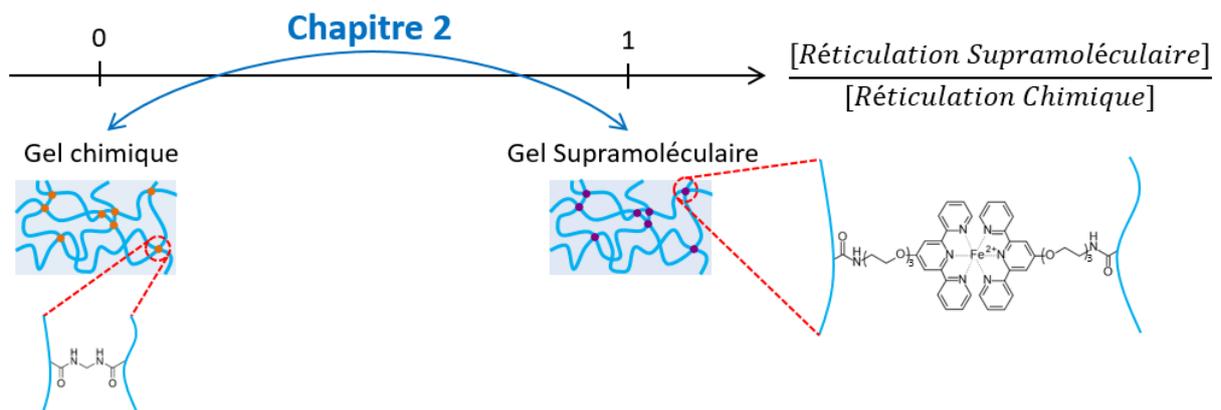
39. Holyer, R. H., Hubbard, C. D., Kettle, S. F. A. & Wilkins, R. G. The Kinetics of Replacement Reactions of Complexes of the Transition Metals with 2,2',2''-Terpyridine. *Inorg. Chem.* **5**, 622–625 (1966).
40. McWhinnie, W. R. & Miller, J. D. The chemistry of complexes containing 2,2'-bipyridyl, 1, 10-phenanthroline, or 2,2',6',2''-terpyridyl as ligands. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **12**, 135–215 (1970).
41. Henderson, I. M. & Hayward, R. C. Kinetic stabilities of bis-terpyridine complexes with iron(ii) and cobalt(ii) in organic solvent environments. *J. Mater. Chem.* **22**, 21366–21369 (2012).
42. Martin, R. B. & Ann Lissfelt, J. The 2,2',2''-Tripyridine System. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 938–940 (1956).
43. Farina, R., Hogg, R. & Wilkins, R. G. Rate-pH Profile for the Dissociation of Iron(II)- and Cobalt(II)-2,2',2''-Terpyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **7**, 170–172 (1968).
44. Hogg, R. & Wilkins, R. G. 57. Exchange studies of certain chelate compounds of the transitional metals. Part VIII. 2,2',2''-terpyridine complexes. *J. Chem. Soc.* 341–350 (1962).
45. Shunmugam, R., Gabriel, G. J., Aamer, K. A. & Tew, G. N. Metal-ligand-containing polymers: Terpyridine as the supramolecular unit. *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 784–793 (2010).
46. Schubert, U. S., Winter, A. & Newkome, G. R. Terpyridine-Based Materials. *Terpyridine-Based Mater.* (2011).
47. Brassinne, J., Fustin, C. A. & Gohy, J. F. Polymer Gels Constructed Through Metal-Ligand Coordination. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **23**, 24–40 (2013).
48. Potts, K. T. & Usifer, D. A. Polymers and Polymer-Metal Complexes Containing Pendent 2,2':6',2''-Terpyridinyl Ligands. *Macromolecules* **21**, 1985–1991 (1988).
49. Hanabusa, K., Nakamura, A., Koyama, T. & Shirai, H. Synthesis, polymerization, copolymerization, and transition-metal coordination of 4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)styrene and its polymers and copolymers. *Die Makromol. Chemie* **193**, 1309–1319 (1992).
50. Lohmeijer, B. G. G. & Schubert, U. S. Supramolecular engineering with macromolecules: An alternative concept for block copolymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 3825–3829 (2002).
51. Calzia, K. J. & Tew, G. N. Methacrylate polymers containing metal binding ligands for use in supramolecular materials: Random copolymers containing terpyridines. *Macromolecules* **35**,

- 6090–6093 (2002).
52. Hofmeier, H. & Schubert, U. S. Supramolecular branching and crosslinking of terpyridine-modified copolymers: Complexation and decomplexation studies in diluted solution. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1391–1397 (2003).
 53. Meier, M. A. R. & Schubert, U. S. Terpyridine-modified poly(vinyl chloride): Possibilities for supramolecular grafting and crosslinking. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **41**, 2964–2973 (2003).
 54. Kimura, M., Nakagawa, Y., Adachi, N., Tatewaki, Y., Fukawa, T. & Shirai, H. Metallosupramolecular gels made of four-armed poly(ethylene glycol)s having terpyridine termini. *Chem. Lett.* **38**, 382–383 (2009).
 55. Ueno, T., Bundo, K., Akagi, Y., Sakai, T. & Yoshida, R. Autonomous viscosity oscillation by reversible complex formation of terpyridine-terminated poly(ethylene glycol) in the BZ reaction. *Soft Matter* **6**, 6072–6074 (2010).
 56. Zhu, C. N., Bai, T., Wang, H., Bai, W., Ling, J., Sun, J. Z., Huang, F., Wu, Z. L. & Zheng, Q. Single Chromophore-Based White-Light-Emitting Hydrogel with Tunable Fluorescence and Patternability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 39343–39352 (2018).
 57. Panda, P., Dutta, A., Ganguly, D., Chattopadhyay, S. & Das, R. K. Engineering hydrophobically associated hydrogels with rapid self-recovery and tunable mechanical properties using metal-ligand interactions. *J. Appl. Polym. Sci.* **137**, (2020).
 58. Candau, F., Regalado, E. J. & Selb, J. Scaling Behavior of the Zero Shear Viscosity of Hydrophobically Modified Poly(acrylamide)s. *Macromolecules* **31**, 5550–5552 (1998).
 59. Xu, X., Jerca, F. A., Jerca, V. V. & Hoogenboom, R. Self-Healing and Moldable Poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) Supramolecular Hydrogels Based on a Transient Metal Coordination Network. *Macromolecules* (2020).
 60. Rossow, T. & Seiffert, S. Supramolecular polymer gels with potential model-network structure. *Polym. Chem.* **5**, 3018–3029 (2014).
 61. Czarnecki, S., Rossow, T. & Seiffert, S. Hybrid polymer-network hydrogels with tunable mechanical response. *Polymers.* **8**, 1–16 (2016).
 62. Ahmadi, M., Löser, L., Fischer, K., Saalwächter, K. & Seiffert, S. Connectivity Defects and

- Collective Assemblies in Model Metallo-Supramolecular Dual-Network Hydrogels. *Macromol. Chem. Phys.* **221**, (2020).
63. Xu, X., Jerca, F. A., Jerca, V. V. & Hoogenboom, R. Covalent Poly(2-Isopropenyl-2-Oxazoline) Hydrogels with Ultrahigh Mechanical Strength and Toughness through Secondary Terpyridine Metal-Coordination Crosslinks. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–10 (2019).
64. Asoh, T. A., Yoshitake, H., Takano, Y. & Kikuchi, A. Fabrication of self-healable hydrogels through sol-gel transition in metallo-supramolecular aqueous solution by aeration. *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 2534–2539 (2013).
65. Yang, H., Ghiassinejad, S., Van Ruymbeke, E. & Fustin, C. A. Tunable Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Based on Dynamic Covalent Bonds and Metal-Ligand Bonds. *Macromolecules* **53**, 6956–6967 (2020).
66. Zhou, H., Yang, Y., Xu, G., Chen, W., Zhang, W., Wang, Q., Zheng, Z. & Ding, X. Ru(II)(tpy)₂-functionalized hydrogels: Synthesis, reversible responsiveness, and coupling with the belousov-zhabotinsky reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **53**, 2214–2222 (2015).

Chapitre 2 :

Hydrogels supramoléculaires : Similitudes et différences avec un hydrogel réticulé chimiquement



Chapitre 2 : Hydrogels supramoléculaires : similitudes et différences avec un hydrogel réticulé chimiquement

Table des matières

Introduction	42
1. Outils de caractérisations des hydrogels synthétisés : principe	42
1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	42
1.2. Spectroscopie RMN du solide.....	48
1.3. Gonflement des hydrogels	51
1.3.1. Description thermodynamique des gels neutres à l'équilibre de gonflement	52
1.3.2. Description thermodynamique des gels polyélectrolytes à l'équilibre de gonflement	53
1.3.2.1. Gonflement en eau pure	54
1.3.2.2. Gonflement en solution saline	54
2. Synthèse et caractérisation d'hydrogels supramoléculaires : similitudes et différences avec un hydrogel réticulé chimiquement	56
2.1. Abstract	56
2.2. Introduction.....	56
2.3. Experimental section.....	59
2.3.1. Materials.....	59
2.3.2. Synthesis.....	60
2.3.3. Instrumentation	63
2.4. Results and discussion.....	66
2.4.1. Synthesis of supramolecular hydrogels.....	66
2.4.2. Structure-properties relationship of hydrogels.....	68
2.4.3. Dynamics of supramolecular hydrogels	73
2.4.4. Swelling properties of supramolecular hydrogels.....	75
2.4.5. Stimuli-responsiveness of supramolecular hydrogels.....	77

2.5.	Conclusion	79
3.	Complément d'information sur les propriétés des hydrogels synthétisés.....	80
3.1.	Diagramme de phase.....	81
3.2.	Etude de la dynamique des gels supramoléculaires	82
3.3.	Etude de la diffusion dynamique de la lumière sur les gels	85
3.4.	Calcul du gonflement à l'équilibre théorique des gels supramoléculaires	86
3.5.	Evolution du module élastique en fonction du gonflement	87
3.5.1.	Matériel et méthode	87
3.5.2.	Résultats	88
4.	Mise en relation des différentes expériences sur les gels chimiques et supramoléculaires	91
4.1.	Gel chimique.....	92
4.2.	Gel supramoléculaire	94
	Conclusion	97
	Références	98

Introduction

Afin de préparer des hydrogels supramoléculaires stimulables, nous avons mis au point un réticulant supramoléculaire basé sur un complexe de coordination entre deux terpyridines et un cation métallique de fer. Contrairement à ce qui est fait dans la littérature, nous travaillons directement avec la forme complexée. Nous obtenons ainsi un réticulant supramoléculaire soluble dans l'eau qui permet de synthétiser par polymérisation un hydrogel supramoléculaire en une seule étape directement dans l'eau. Les hydrogels obtenus sont caractérisés et leurs propriétés sont comparées à celles d'un gel chimique préparé selon la même méthode mais en utilisant un réticulant covalent, le *N,N'*-Méthylènebisacrylamide (MBA). Ce chapitre rassemble la description du réticulant supramoléculaire, la synthèse et le résultat de l'étude comparative des propriétés des gels supramoléculaires et chimiques. Ces résultats faisant l'objet d'un article en cours de soumission, le chapitre est organisé en trois parties :

1. La présentation théorique des outils de caractérisation des hydrogels utilisés par la suite,
2. L'article écrit sur la synthèse et les propriétés des gels supramoléculaires,
3. Un complément d'information qui présente des résultats sur les gels chimiques et supramoléculaires qui ne sont pas présents dans l'article.

1. Outils de caractérisations des hydrogels synthétisés : principe

1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion du rayonnement est très largement utilisée pour la caractérisation en matière molle. En particulier, la diffusion de la lumière, des rayons X ou des neutrons donnent accès à des informations structurales et dynamiques complémentaires pour l'étude des systèmes à base de polymère ou colloïdaux.

Dans ce travail de thèse, la diffusion de la lumière a été la principale technique de diffusion utilisée. Les fluctuations de l'indice de réfraction du milieu diffusent la lumière lorsque celles-ci ont lieu sur des échelles comparables à la longueur d'onde de la lumière utilisée. Pour un système macromoléculaire, ces fluctuations sont causées par des fluctuations locales de concentration en polymère. Dans le cas plus précis de l'étude des gels, elles peuvent être divisées en deux catégories^{1,2} (Figure 1) :

- les fluctuations thermiques δC_F , dues au mouvement Brownien des chaînes de polymères du réseau. Ce sont des fluctuations qui dépendent du temps mais pas de la position étudiée dans le gel et qui présentent une moyenne temporelle nulle.

- des fluctuations spatiales et statiques δc_C qui sont dues aux inhomogénéités du réseau (répartition inhomogène de la réticulation, chaînes pendantes, etc.) gelées par la réticulation. Comme leur nom l'indique, ces fluctuations ne dépendent alors pas du temps mais plutôt de la position dans le gel étudié.

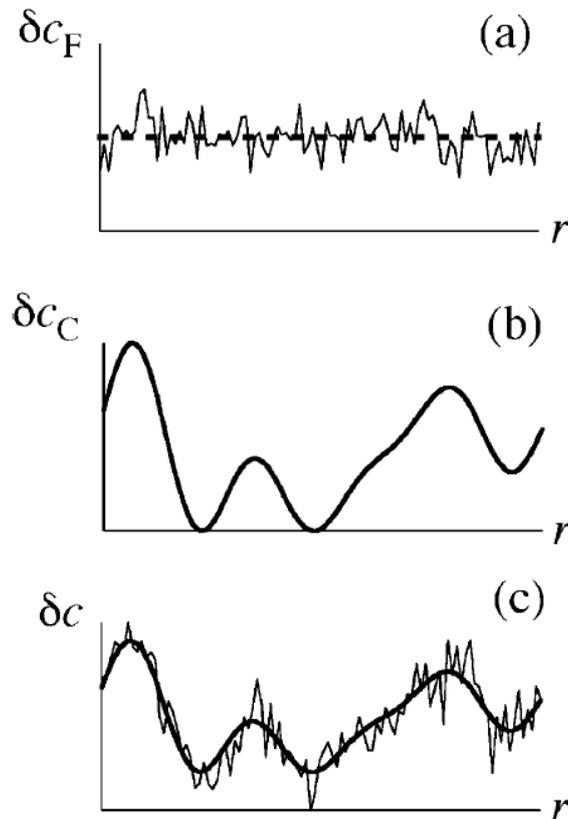


Figure 1. Etude d'un système macromoléculaire par diffusion dynamique de la lumière. (a) Fluctuations thermiques de la concentration en polymère en fonction de la position dans le gel. Ceci est représentatif d'une solution de polymère non enchevêtré. (b) Inhomogénéités spatiales du gel qui sont gelées par la réticulation et qui induisent des fluctuations de concentration en fonction de la position dans le gel. (c) Superposition des deux types de fluctuations qui représente les fluctuations de concentration d'un gel de polymère. D'après Shibayama et al.¹

Afin d'étudier ces deux composantes, la technique de diffusion de la lumière se décline en la diffusion statique de la lumière (SLS) qui offre des informations structurales et la diffusion dynamique de la lumière (DLS) qui permet de sonder la dynamique du réseau. Alors que la première méthode se concentre sur l'intensité diffusée moyennée dans le temps en fonction du vecteur d'onde q , et par conséquent de l'angle de diffusion θ , la deuxième s'intéresse aux variations temporelles de l'intensité diffusée.

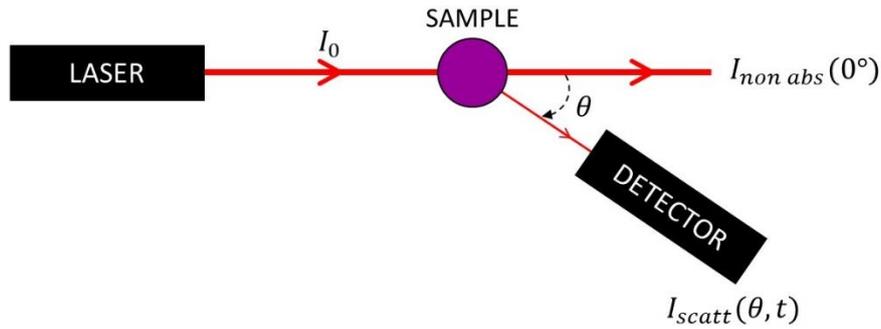


Schéma 1. Expérience de diffusion dynamique de la lumière. Comme certains échantillons peuvent absorber à la longueur d'onde utilisée, $I_{non\ abs}(0^\circ)$ définit l'intensité à $\theta=0^\circ$ qui n'a pas été absorbée si l'échantillon ne diffusait pas. Elle peut se calculer à partir de la loi de Beer-Lambert en connaissant l'épaisseur de gel traversée, le coefficient d'extinction molaire à 632,8 nm, la concentration en espèce absorbante dans le gel et l'intensité incidente I_0 .

D'un point de vue expérimental, un détecteur mesure l'intensité diffusée par le système $I_{scatt}(\theta, t)$ en fonction du temps et du vecteur d'onde, q , défini de la façon suivante :

$$q = \frac{4n\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Eq. 2.1}$$

Où n est l'indice de réfraction du milieu, λ est la longueur d'onde du laser (632,8 nm) et θ est l'angle de diffusion à laquelle se fait la mesure (Schéma 1).

Une expérience caractéristique de l'étude d'un gel est présentée en Figure 2. Elle représente la variation temporelle de l'intensité diffusée mesurée à un angle de 90° .

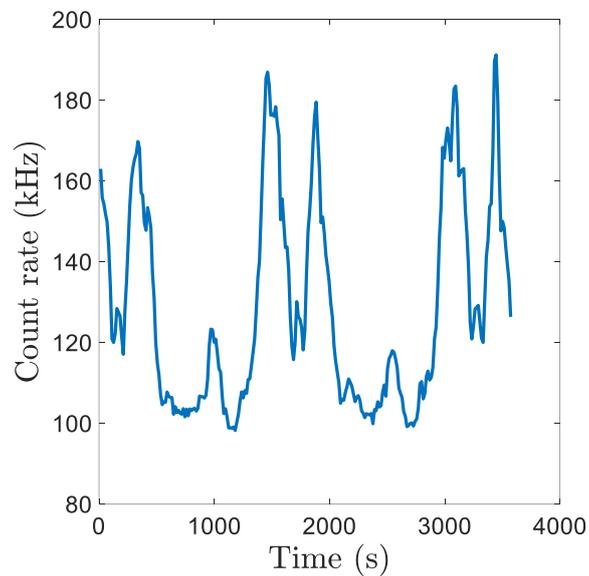


Figure 2. Variation temporelle de l'intensité diffusée mesurée à 90° sur un échantillon de gel de polyacrylamide réticulé chimiquement à 0,1 mol% par rapport au monomère.

La moyenne temporelle de l'intensité diffusée est alors calculée pour chaque vecteur d'onde q et normalisée par la valeur à 0° si l'échantillon ne diffusait pas la lumière, $I_{non\ abs}(0^\circ)$. Cette dernière

correspond à l'intensité du faisceau incident I_0 si l'échantillon n'absorbe pas à 632,8 nm. Sinon elle doit être calculée à partir de I_0 grâce à la loi de Beer-Lambert appliquée au gel étudié. Ce résultat donne accès à des informations sur la structure interne des gels et en particulier sur le degré d'inhomogénéités du réseau.

A partir de la variation temporelle de l'intensité diffusée, la fonction d'autocorrélation du second ordre (aussi appelée fonction de corrélation d'intensité) est calculée de la façon suivante :

$$g^{(2)}(q, t) = \frac{\langle I_{scatt}(q, t)I_{scatt}(q, t + \Delta t) \rangle_E}{\langle I_{scatt}(q, 0) \rangle_E^2} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Avec Δt le temps de corrélation et $\langle \dots \rangle_E$ la moyenne sur un ensemble de position et d'orientation des objets étudiés.

Cette fonction d'autocorrélation est reliée à la fonction d'autocorrélation du premier ordre (aussi appelée fonction de corrélation de champ) par la relation de Siegert ³:

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + \beta g^{(1)}(q, t)^2 \quad \text{Eq. 2.3}$$

Où β correspond au facteur de cohérence qui dépend de l'instrument.

En pratique, pour des milieux ergodiques comme une solution de polymère diluée, la moyenne sur l'ensemble est égale à la moyenne temporelle et cette dernière est directement obtenue à partir de l'évolution temporelle de l'intensité $I_{scatt}(q, t)$.

Dans le cas d'objets monodisperses soumis au mouvement Brownien en régime très dilué, la fonction d'autocorrélation du premier ordre décroît de façon exponentielle :

$$g^{(1)}(q, t) = \exp(-Dq^2t) \quad \text{Eq. 2.4}$$

Où le coefficient de diffusion translationnel D est relié au rayon hydrodynamique R_H des objets via la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Avec k la constante de Boltzmann, T la température absolue et η la viscosité du solvant.

De cette façon, la DLS permet de mesurer la taille hydrodynamique de colloïdes.

Cependant, ce traitement ne s'applique pas dans le cas des gels qui sont des milieux non-ergodiques. En effet, comme le montre la Figure 3, les moyennes temporelles et spatiales ne coïncident pas pour les gels. Cela est dû à la présence de points de réticulation dans le réseau qui limitent le mouvement

diffusif des chaînes de polymère autour d'une position moyenne. Comme précisé plus tôt, cela engendre des fluctuations de concentration, δC_c , dont la moyenne temporelle ne s'annule pas et qui dépendent de la position de l'échantillon étudié. Ainsi, la fonction de corrélation d'intensité moyennée sur le temps devient position-dépendante (Figure 3 milieu) et celle moyennée sur les positions présente un plateau supérieur à 1.

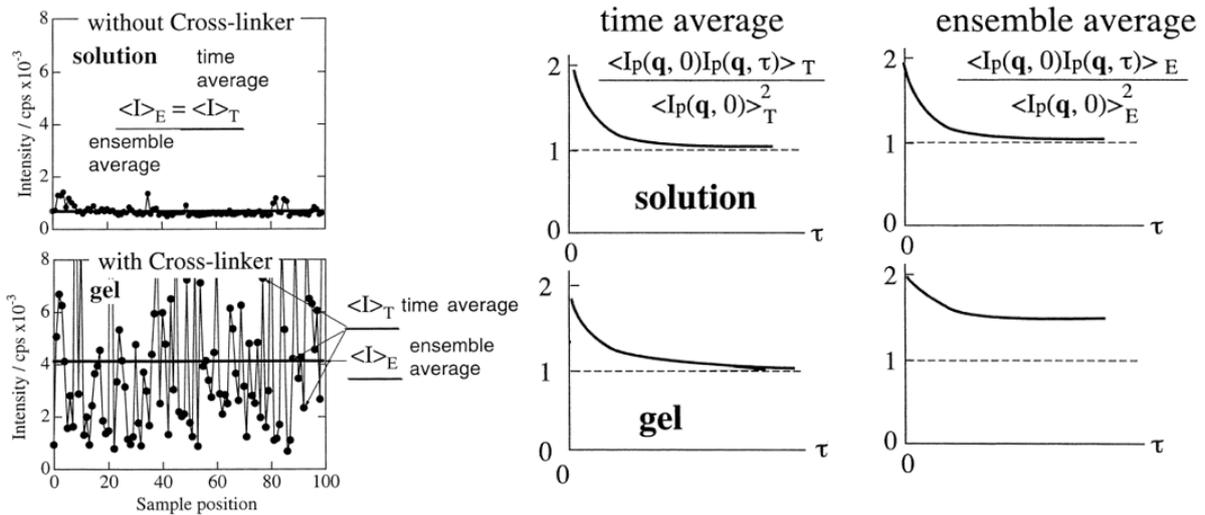


Figure 3. Comparaison des intensités diffusées (gauche) et des fonctions d'autocorrélation du premier ordre temporelle (milieu) et spatiale (droite) entre une solution de polymère (haut) et un gel (bas). D'après Shibayama *et al.* ⁴

Comme les instruments calculent généralement la fonction de corrélation d'intensité moyennée sur le temps, plusieurs méthodes ont été développées par Pusey *et al.* ou Joosten *et al.* afin de déterminer la fonction de corrélation de champ $g^{(1)}(q, t)$ à partir d'une mesure de la fonction de corrélation d'intensité temporelle à une seule position du gel ^{3,5,6}.

Pour contourner ce problème, une méthode expérimentale a été mise au point afin de calculer directement la fonction de corrélation d'intensité spatiale $g_E^{(2)}(q, t)$. Cette méthode consiste à réaliser une moyenne temporelle tout en translatant verticalement et de façon continue l'échantillon. De cette façon, la moyenne temporelle calculée coïncide avec une moyenne spatiale jusqu'à une décorrélation critique fixée par la vitesse de translation de l'échantillon (temps caractéristique de 10 s).

La fonction de corrélation ainsi obtenue respecte la loi de Siegert et est directement utilisée pour calculer la fonction de corrélation de champs $g^{(1)}(q, t)$.³

En pratique, la fonction $g_E^{(2)}(q, t) - 1$ est normalisée par sa valeur à $t = 0$ qui est obtenue par un ajustement linéaire des premiers points de la courbe, avant la décorrélation (Figure 4 (a)). La fonction $g^{(1)}(q, t)$ est obtenue en calculant la racine carrée du précédent résultat. La Figure 4 (b) indique que cette fonction de corrélation présente deux décorrélations (une rapide et une lente) ainsi qu'un

plateau. Seule la décorrélation la plus rapide est prise en compte car la deuxième décorrélation est due à la translation verticale de l'échantillon. Cette seconde décorrélation n'est pas intrinsèque à l'échantillon mais se retrouve au même endroit pour tous les angles et tous les échantillons testés et ne dépend que de la vitesse du mouvement de l'échantillon. Nous nous concentrerons donc uniquement sur la décorrélation la plus rapide. Le temps de décorrélation et la valeur du plateau sont extraits à l'aide d'un ajustement de la fonction $g^{(1)}(q, t)$ par une exponentielle étirée d'expression :

$$g^{(1)}(q, t) = A \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^B\right) + g^{(1)}(q, \infty) \quad \text{Eq. 2.6}$$

Le temps de décorrélation τ varie comme q^{-2} (Figure 4 (c)) ce qui indique une diffusion collective des chaînes de polymère constituant le réseau comme proposé par Tanaka *et al.*². Cet ajustement permet d'accéder au coefficient de diffusion collectif D_{coll} et à la longueur de corrélation du réseau, ξ , par la formule suivante :

$$D_{coll} = \frac{kT}{6\pi\eta\xi} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Dans l'exemple d'un gel de polyacrylamide réticulé chimiquement avec 0,1 mol% de MBA et présenté sur la Figure 4, D_{coll} et ξ valent respectivement $5,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et 4 nm.

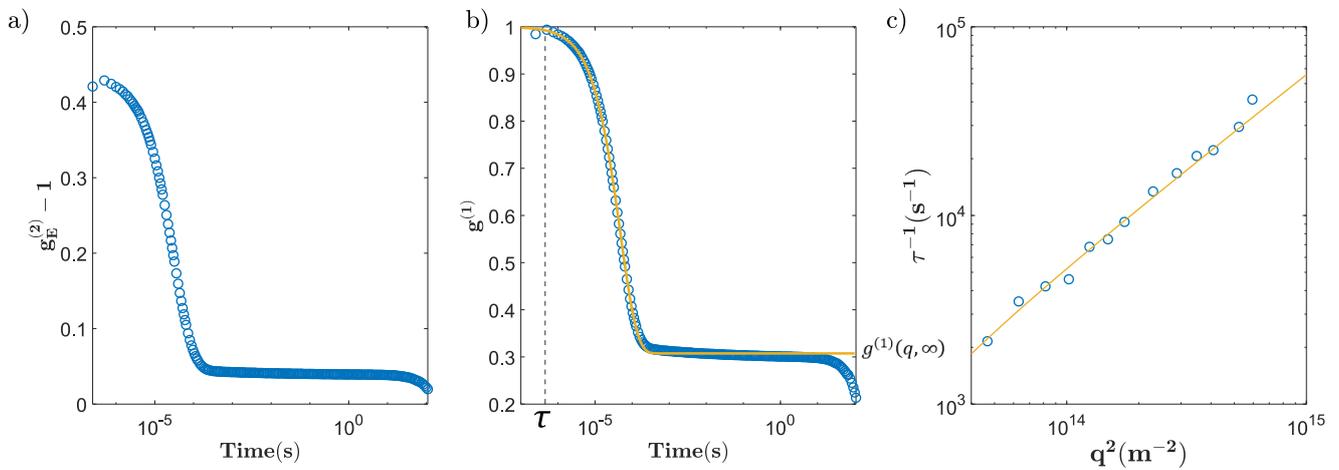


Figure 4. Expérience de DLS sur un gel de polyacrylamide réticulé avec 0,1 mol% de MBA à 90 ° et 25 °C. (a) Fonction de corrélation d'intensité moyennée sur les positions du gel. (b) Fonction de corrélation de champ ajustée par une exponentielle étirée. (c) Evolution de l'inverse du temps de décorrélation en fonction du carré du vecteur d'onde.

La valeur du plateau $g^{(1)}(q, \infty)$ renseigne quant à elle sur la fraction des fluctuations qui sont gelées par la réticulation⁵.

1.2. Spectroscopie RMN du solide

Comme vu dans la partie précédente, les gels présentent une anisotropie dans le mouvement des segments des chaînes de polymère élastiquement actives puisque celles-ci sont contraintes par les points de réticulation. L'anisotropie de mouvements de ces segments a un impact sur les interactions des spins nucléaires des atomes constituant ces chaînes de polymère comme le couplage dipolaire entre les protons des unités de répétition. Ainsi, la présence de contraintes topologiques (points de réticulation, enchevêtrements) dans un réseau de polymère engendre une moyenne temporelle du couplage dipolaire non nulle. Ce couplage dipolaire résiduel, noté D_{res} , est l'une des contributions à l'origine de l'élargissement des pics des protons des unités de répétition sur les spectres de RMN obtenus avec des réseaux ou des gels de polymère. A l'inverse, une solution en régime diluée de chaînes libres de polymère présente un spectre RMN du proton (RMN 1H) avec des pics bien résolus où tous les couplages dipolaires sont moyennés à zéro. Mais le couplage dipolaire résiduel observé dans les gels de polymère contient des informations importantes sur la structure du réseau et plus particulièrement sur les contraintes qui en sont à l'origine. En effet, plus la chaîne de polymère est localement contrainte, i.e. plus la masse molaire M_x entre ces deux contraintes est faible, plus le couplage dipolaire résiduel est important. Concrètement, cela signifie que le couplage résiduel D_{res} est inversement proportionnel à M_x .

La spectroscopie RMN du solide et plus particulièrement la mesure de la montée des cohérences à deux quanta (RMN DQ) sont des outils robustes pour mesurer de façon précise le couplage résiduel D_{res} . De telles approches ont été largement utilisées pour l'étude d'élastomères réticulés ou de fondus de polymère^{7,8}. Plus récemment, elle est utilisée pour l'étude de gel de polymère dans leur état de préparation ou gonflé par un solvant⁹⁻¹⁴. Pour cela, une séquence d'impulsions développée par Baum-Pines et améliorée par Saalwächter est utilisée. Cette séquence peut être schématisée de la façon suivante :

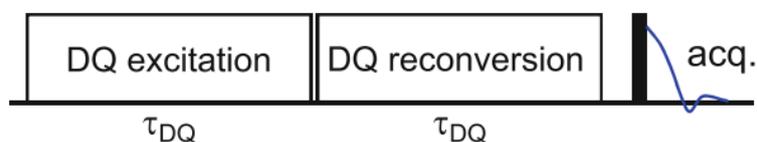
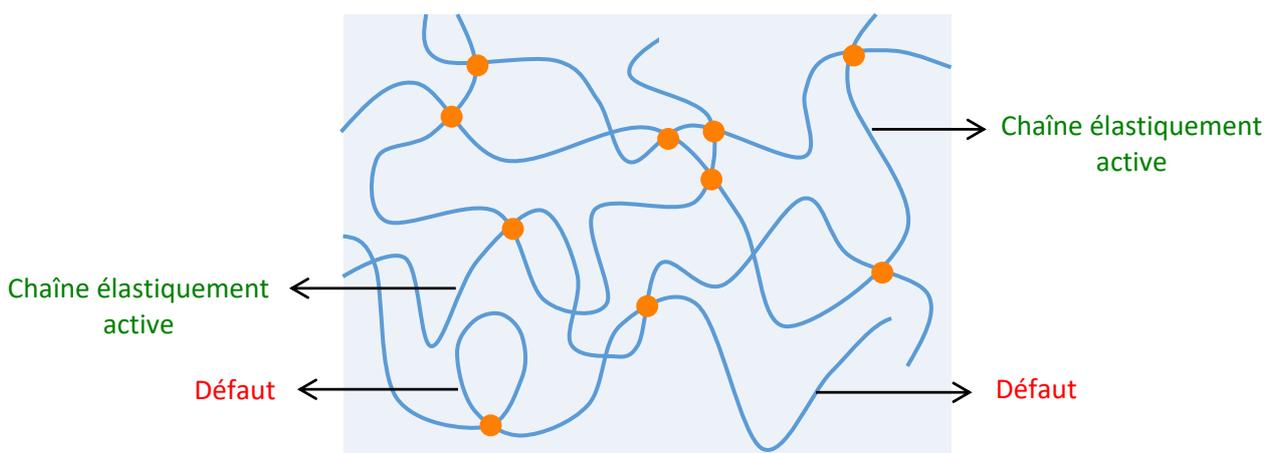


Figure 5. Schéma de la séquence d'impulsions utilisée pour mesurer la montée des cohérences à deux quanta 1H . D'après Saalwächter et al.⁸

Elle consiste en une excitation puis une reconversion des cohérences à deux quanta de même durée τ_{DQ} avant une impulsion de 90° (1H). Cette séquence est répétée plusieurs fois en incrémentant le temps d'excitation τ_{DQ} . Pour chaque valeur de τ_{DQ} , deux signaux sont obtenus : le signal de référence, S_{Ref} , et l'amplitude des cohérences à deux quanta, S_{DQ} . Dans notre cas, les pics de l'eau et du monomère

étant bien résolus, les signaux $S_{\text{Ref}}(\tau_{\text{DQ}})$ et $S_{\text{DQ}}(\tau_{\text{DQ}})$ sont obtenus par l'intégration du massif correspondant uniquement aux protons du polymère (Figure 6 (a)). L'augmentation de $S_{\text{DQ}}(\tau_{\text{DQ}})$ aux valeurs suffisamment faibles de τ_{DQ} est gouvernée par le couplage dipolaire résiduel D_{res} tandis que la décroissance de $S_{\text{DQ}}(\tau_{\text{DQ}})$ aux temps longs résulte de la relaxation transverse en T_2 . Cette information sur la relaxation transverse des protons des chaînes élastiquement actives est également présente dans le signal $S_{\text{Ref}}(\tau_{\text{DQ}})$. Ce dernier contient aussi la contribution des espèces qui présentent des mouvements de réorientation isotropes (solvant, extractibles, chaînes pendantes non enchevêtrées). Il est important de noter que les enchevêtrements sont considérés comme des contraintes topologiques au même titre qu'un point de réticulation, si leur durée de vie est suffisamment grande en comparaison du temps d'excitation maximum que nous choisissons de l'ordre de la dizaine de millisecondes (pour permettre la relaxation transverse $T_2(^1\text{H})$ des protons du polymère constituant les extractibles ou les chaînes pendantes non enchevêtrées). Dans ces conditions, une chaîne enchevêtrée est considérée comme élastiquement active (comme en rhéologie) et contribuera au signal S_{DQ} (Schéma 2). Par contre, les espèces présentant des mouvements isotropes ne sont pas élastiquement actives. Ce sont des défauts du réseau dont la fraction pourra être estimée (Schéma 2). Enfin, dans notre cas, le solvant n'est pas pris en compte dans $S_{\text{Ref}}(\tau_{\text{DQ}})$ puisque seuls les pics des protons des chaînes polymères ont été intégrés, contrairement aux expériences reportées dans la littérature, qui ont été essentiellement effectuées à bas champ magnétique^{9,11}. Notre approche par une intégration ne tenant pas compte du solvant permet une estimation plus précise de la proportion des défauts et de leur contribution au niveau de $S_{\text{Ref}}(\tau_{\text{DQ}})$ car l'eau peut représenter presque 20% du signal total des protons.

Schéma 2. Représentation schématique d'un hydrogel avec ses contraintes topologiques (réticulation, enchevêtrement) et ses défauts.



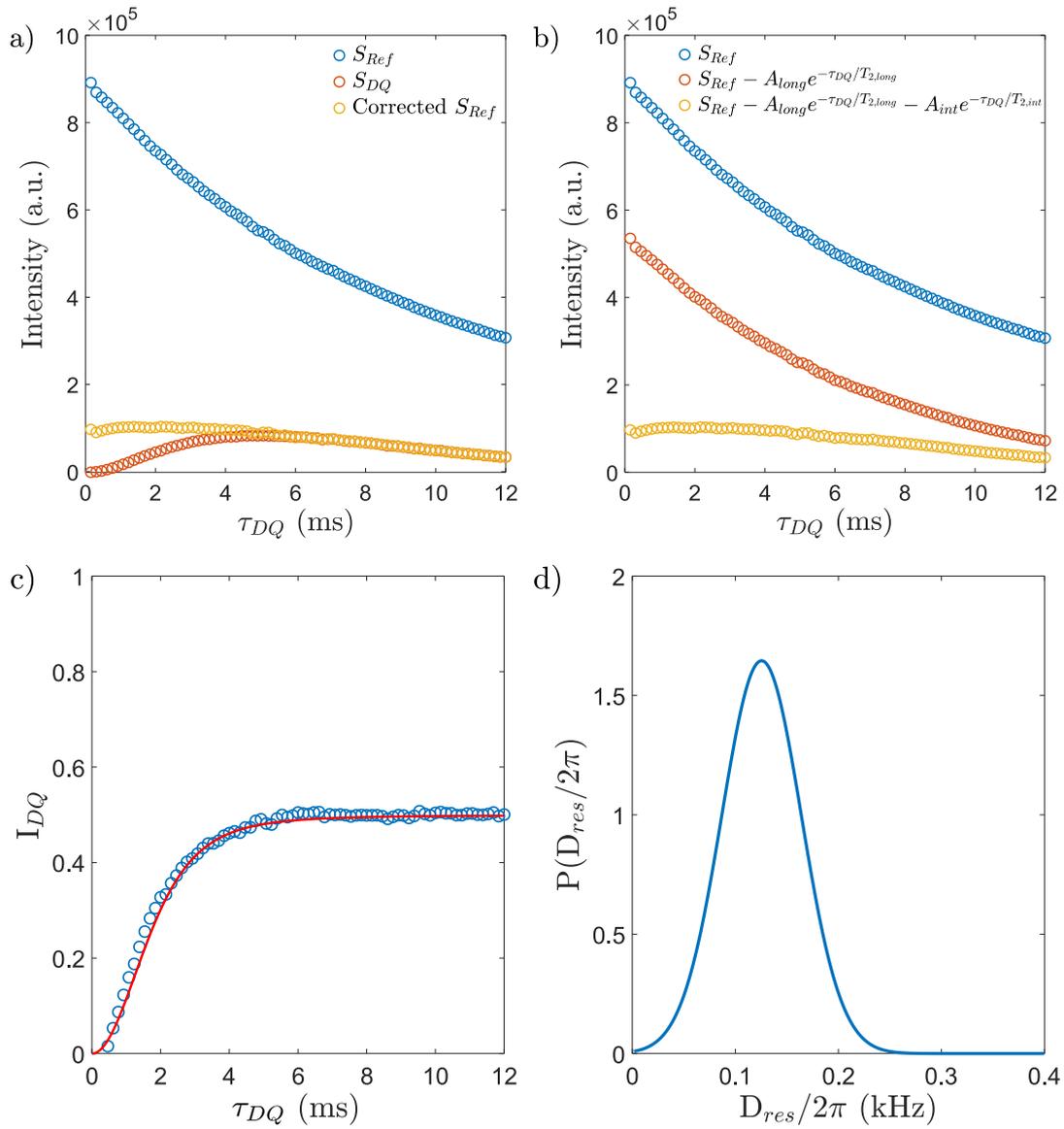


Figure 6. Mesures de RMN DQ réalisées sur un gel de polyacrylamide réticulé avec 0,1 mol% de MBA. (a) Signaux $S_{Ref}(\tau_{DQ})$, $S_{DQ}(\tau_{DQ})$ et $S_{Ref}(\tau_{DQ})$ corrigé. (b) Comparaison du signal $S_{Ref}(\tau_{DQ})$ avec ceux de $S_{Ref}(\tau_{DQ})$ corrigé aux temps longs et $S_{Ref}(\tau_{DQ})$ corrigé aux temps longs et intermédiaires (il correspond à $S_{Ref}(\tau_{DQ})$ corrigé en (a)). (c) I_{DQ} en fonction du temps d'excitation τ_{DQ} est ajustée (en rouge) pour calculer la distribution de D_{res} représentée en (d).

Dans un premier temps, la contribution des défauts au signal de référence S_{Ref} , qui se manifeste aux temps τ_{DQ} relativement longs, est déterminée en ajustant $S_{Ref} - S_{DQ}$ par deux composantes de forme exponentielle (Figure 6 (b)) :

$$A_{int} \times e^{-\tau_{DQ}/T_{2,int}} + A_{long} \times e^{-\tau_{DQ}/T_{2,long}} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Où $f_{EEC} = \frac{S_{Ref}(0) - A_{int} - A_{long}}{S_{Ref}(0)}$ correspond à la fraction de protons et par conséquent d'unités de répétition participant aux chaînes élastiquement actives tandis que T_2 est le temp de relaxation transverse associé aux protons des chaînes pendantes ($T_{2,int}$) et des extractibles ($T_{2,long}$). Après

correction, le signal $[S_{Ref}(\tau_{DQ}) - A_{int} \times e^{-\frac{\tau_{DQ}}{T_{2,int}}} - A_{long} \times e^{-\frac{\tau_{DQ}}{T_{2,long}}}]$ se superpose au signal $S_{DQ}(\tau_{DQ})$ aux temps longs (Figure 6 (a)).

Ensuite, pour isoler la contribution du couplage dipolaire résiduel (responsable de la montée de $S_{DQ}(\tau_{DQ})$), le signal $S_{DQ}(\tau_{DQ})$ est normé par la somme des signaux $S_{DQ}(\tau_{DQ})$ et $S_{Ref}(\tau_{DQ})$ après correction. La courbe de montée des cohérences DQ ^1H normée est ainsi obtenue (Figure 6 (c)):

$$I_{DQ}(\tau_{DQ}) = \frac{S_{DQ}(\tau_{DQ})}{S_{DQ}(\tau_{DQ}) + S_{Ref}(\tau_{DQ}) - A_{int} \times e^{-\tau_{DQ}/T_{2,int}} - A_{long} \times e^{-\tau_{DQ}/T_{2,long}}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Dans le cas des gels que nous avons étudiés, l'évolution de I_{DQ} en fonction de τ_{DQ} ne peut être décrite qu'en introduisant une distribution du couplage dipolaire résiduel D_{res} . Pour déterminer cette distribution $P(D_{res})$, $I_{DQ}(\tau_{DQ})$ est ajustée par l'équation suivante (Figure 6 (c)):

$$I_{DQ}(\tau_{DQ}) = \int P(D_{res}) \times I(D_{res}, \tau_{DQ}) \cdot dD_{res} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Où $I(D_{res}, \tau_{DQ})$ représente la courbe normée de montée des cohérences DQ pour une chaîne élastiquement active associée à un couplage dipolaire D_{res} . Son expression déterminée par Chassé *et al.*¹⁵ est la suivante:

$$I(D_{res}, \tau_{DQ}) = \frac{1}{2} \left[1 - e^{-(0,378 \times D_{res} \times \tau_{DQ})^{1,5}} \times \cos(0,583 \times D_{res} \times \tau_{DQ}) \right] \quad \text{Eq. 2.10}$$

La distribution obtenue $P(D_{res})$ présente la même allure que la distribution de la densité de contraintes topologiques au sein du gel (points de réticulation ou enchevêtrements) (Figure 6 (d)).

Ainsi, l'étude d'hydrogels par ces expériences de montée des cohérences à deux quanta ^1H permet d'avoir accès à la fraction d'unités de répétition impliquées au niveau des chaînes élastiquement actives ainsi qu'à la distribution de la densité de contraintes topologiques.

1.3. Gonflement des hydrogels

Les hydrogels se distinguent d'autres matériaux macromoléculaires par leur capacité à absorber et stocker une grande quantité de solvant, i.e. d'eau. Cette principale propriété, très utilisée dans de nombreuses applications des hydrogels, a été largement étudiée dans la littérature à la fois d'un point de vue expérimental et fondamental. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les aspects cinétiques et thermodynamiques du gonflement. Par la suite, nous allons décrire l'aspect thermodynamique du gonflement afin de pouvoir comparer la valeur théorique du gonflement à celle mesurée expérimentalement sur nos hydrogels.

Dans l'approche thermodynamique, il est important de distinguer les gels neutres des gels chargés (polyélectrolytes).

1.3.1. Description thermodynamique des gels neutres à l'équilibre de gonflement

Pour un gel neutre, la théorie de Flory-Rehner relie le gonflement à l'équilibre thermodynamique à des paramètres de structure du gel comme la masse molaire entre point de réticulation M_x , la fonctionnalité du réticulant ou encore l'affinité du polymère pour le solvant. Cette théorie se base sur l'hypothèse d'un réseau idéal dont la structure ne contient pas d'inhomogénéités.

Dans ce modèle, un gel parvient à son équilibre de gonflement lorsque deux effets contraires se compensent : l'enthalpie de mélange entre le polymère et le solvant et l'élasticité des chaînes. D'un côté, l'enthalpie de mélange tend à gonfler le gel afin de favoriser les interactions entre le polymère et le solvant (favorables en bon solvant). De l'autre côté, la déformation des chaînes limite le nombre de configurations accessibles et génère une pénalité entropique qui s'oppose à l'expansion du gel. Lorsque l'équilibre entre ces forces antagonistes est atteint, la pression osmotique à l'intérieur du gel (Π_{gel}) devient égale à celle à l'extérieur, qui est nulle pour un solvant pur :

$$\Pi_{gel} = \Pi_m + \Pi_{el} = 0 \quad \text{Eq. 2.11}$$

Où Π_m et Π_{el} correspondent respectivement aux contributions osmotiques de l'entropie de mélange et de l'élasticité des chaînes. Elles peuvent être calculées à partir de la variation de densité d'énergie libre Δg du système comme suit :

$$\Pi_x = \phi^2 \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\Delta g_x}{\phi} \right) \quad \text{Eq. 2.12}$$

avec ϕ la fraction volumique en polymère dans le gel.

Pour le terme de mélange, la théorie de Flory décrit la variation de densité d'énergie libre d'un mélange par :

$$\Delta g_m = \frac{RT}{V_1} \left((1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi_{12} \phi(1 - \phi) \right) \quad \text{Eq. 2.13}$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température (en K), V_1 le volume molaire du solvant ($18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le cas de l'eau pure) et χ_{12} le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory.

Cela conduit à l'équation suivante :

$$\Pi_m = -\frac{RT}{V_1} (\text{Ln}(1 - \phi) + \phi + \chi_{12}\phi^2) \quad \text{Eq. 2.14}$$

Pour le terme élastique, la variation de densité d'énergie libre Δg_{el} peut être calculée à partir de la variation d'entropie des chaînes élastiquement actives lors du gonflement du gel. En utilisant le modèle du réseau fantôme dont l'applicabilité aux gels a été démontrée¹⁶⁻¹⁸, Δg_{el} prend la forme suivante :

$$\Delta g_{el} = \left(1 - \frac{2}{f}\right) \frac{RT\phi}{M_x v_{spé}^{pol}} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{\phi_0}{\phi}\right)^{2/3} - 1 \right] \quad \text{Eq. 2.15}$$

Avec f la fonctionnalité du réticulant (4 dans notre cas), M_x la masse molaire d'une chaîne entre deux points de réticulation consécutifs, $v_{spé}^{pol}$ le volume spécifique du polymère (0,741 cm³.g⁻¹ dans le cas de notre monomère, l'acrylamide) et ϕ_0 la fraction volumique en polymère dans l'état de préparation.

Ainsi :

$$\Pi_{el} = -\left(1 - \frac{2}{f}\right) \frac{RT}{M_x v_{spé}^{pol}} \phi_0^{2/3} \phi^{1/3} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Par combinaison des pressions osmotiques des équations Eq 2.14. et Eq 2.16., l'expression décrivant l'état d'équilibre de gonflement du réseau est obtenue :

$$\Pi_{gel} = -\frac{RT}{V_1} \left[\text{Ln}(1 - \phi) + \phi + \chi_{12}\phi^2 + \left(1 - \frac{2}{f}\right) V_1 \frac{\phi_0^{2/3} \phi^{1/3}}{M_x v_{spé}^{pol}} \right] = 0 \quad \text{Eq. 2.17}$$

Cette expression nous permet de prédire le gonflement volumique à l'équilibre ($Q_{v,eq} = \frac{1}{\phi}$) à partir de l'état de préparation du gel ($Q_{v,0} = \frac{1}{\phi_0}$), de la qualité du solvant et de la masse molaire entre points de réticulation M_x .

1.3.2. Description thermodynamique des gels polyélectrolytes à l'équilibre de gonflement

Un polyélectrolyte est un polymère qui porte des groupements ionisés. Lors de sa solubilisation dans un solvant très polaire comme l'eau, les groupements ionisables se dissocient en des charges fixes sur le squelette du polymère et des contre-ions mobiles en solution.

La description du gonflement d'un gel polyélectrolyte nécessite l'ajout d'une troisième pression osmotique : celle exercée par les contre-ions. Cette pression Π_{ion} s'exprime alors comme la pression entropique d'un gaz idéal de contre-ions qui sont prisonniers d'un volume de gel, soit :

$$\Pi_{ion} = RT C_{gel} = RT \frac{\alpha \phi}{M_{AM} v_{spé}^{pol}} \quad \text{Eq. 2.18}$$

Avec C_{gel} la concentration totale en contre-ions dans le gel (en mol.m⁻³), α le taux d'ionisation du polymère (soit le nombre de monomères ionisés par rapport au nombre de monomères total) et M_{AM} la masse molaire du monomère.

1.3.2.1. Gonflement en eau pure

Lorsque les gels polyélectrolytes sont gonflés dans l'eau pure, la pression osmotique extérieure au gel reste nulle et l'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$\Pi_{gel} = -\frac{RT}{V_1} \left[\ln(1 - \phi) + \phi \left(1 - \frac{\alpha V_1}{M_{AM} v_{spé}^{pol}} \right) + \chi_{12} \phi^2 + \left(1 - \frac{2}{f} \right) V_1 \frac{\phi_0^{2/3} \phi^{1/3}}{M_x v_{spé}^{pol}} \right] = 0 \quad \text{Eq. 2.19}$$

Cette équation donne accès au gonflement à l'équilibre d'un gel ionique. Comme pour les gels neutres, il dépendra de l'état de préparation du système, de la qualité du solvant, de la masse des chaînes élastiquement actives mais aussi du taux d'ionisation du polymère. La présence des charges a un fort impact sur le gonflement : elle est responsable d'une augmentation considérable du gonflement du gel en bon solvant. En effet, la pression osmotique des contre-ions va pousser le gel à absorber une grande quantité d'eau pour diluer autant que possible la concentration en contre-ions dans le gel et ainsi tendre vers la concentration extérieure.

1.3.2.2. Gonflement en solution saline

Dans le cas où le gel gonfle en milieu salin, la pression osmotique à l'extérieur du gel n'est plus nulle mais dépend de la concentration extérieure en sel C_{sel}^{ext} (en mol.m⁻³). De même, la pression osmotique ionique à l'intérieure du gel doit maintenant prendre en compte les ions de la solution de gonflement qui ont diffusé à l'intérieur du réseau. On a alors :

$$\Pi_{gel} = \Pi_m + \Pi_{el} + \Pi_{ion}^{int} = \Pi_{ion}^{ext} \quad \text{Eq. 2.20}$$

$$\text{Avec } \Pi_{ion}^{int} - \Pi_{ion}^{ext} = RT \sum_j (C_j^{gel} - C_j^{ext}) \quad \text{Eq. 2.21}$$

Où C_j^{gel} et C_j^{ext} correspondent respectivement à la concentration des espèces ioniques mobiles à l'intérieur et à l'extérieur du gel. Dans le cas d'un sel monovalent, $\sum C_j^{ext} = 2C_{sel}^{ext}$.

La concentration en sel à l'intérieur du gel peut être calculée en utilisant la théorie de Donnan. Cette dernière permet de calculer la distribution d'espèces chargées de part et d'autre d'une membrane lorsque certaines espèces chargées ne peuvent pas traverser la membrane. A partir des équations d'électroneutralité et d'équilibre des potentiels chimiques de part et d'autre de la surface du gel, la concentration en sel dans le gel est obtenue :

$$C_{sel}^{gel} = -\frac{\alpha\phi}{2M_{Am}v_{spé}^{pol}} + \frac{1}{2} \times \sqrt{\left(\frac{\alpha\phi}{M_{Am}v_{spé}^{pol}}\right)^2 + 4C_{sel}^{ext^2}} \quad \text{Eq. 2.22}$$

L'équilibre de gonflement d'un polyélectrolyte en milieu salin est donc décrit par l'équation suivante :

$$-\frac{RT}{V_1} \left[\ln(1-\phi) + \phi + \chi_{12}\phi^2 + \left(1 - \frac{2}{f}\right) V_1 \frac{\phi_0^{\frac{2}{3}}\phi^{\frac{1}{3}}}{M_x v_{spé}^{pol}} - V_1 \left(\sqrt{\left(\frac{\alpha\phi}{M_{Am}v_{spé}^{pol}}\right)^2 + 4C_{sel}^{ext^2}} - 2C_{sel}^{ext} \right) \right] = 0 \quad \text{Eq. 2.23}$$

Le gonflement à l'équilibre calculé à partir de cette équation dépend aussi de la concentration en sel de la solution de gonflement. Cette dépendance peut être vue sous deux angles différents :

- Plus la concentration en sel à l'extérieur du gel augmente, plus l'écart entre les concentrations en ions se réduit entre l'intérieur et l'extérieur et du gel. Ainsi l'écart de pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur du gel diminue. Cet écart étant l'un des plus importants moteurs du gonflement d'un gel ionique, le gel dégonfle.
- A faible force ionique, les répulsions électrostatiques entre les charges immobilisées sur le polymère sont de longue portée (grande longueur de Debye). Le gel doit donc gonfler pour minimiser l'énergie libre de répulsion. Quand la force ionique augmente, ces répulsions sont écrantées et le gel aura besoin d'atteindre un gonflement plus faible pour minimiser cette énergie.

Cette théorie du gonflement des gels a largement été utilisée dans la littérature pour modéliser le gonflement de gels de polyacrylamide neutre ou chargé. Elle a notamment été utilisée pour étudier le gonflement de gel obtenu par copolymérisation d'acrylamide avec des monomères chargés positivement comme le chlorure de [(méthacrylamido)propyl]triméthylammonium (MAPTAC)^{19,20} ou négativement comme l'acide acrylique²¹.

2. Synthèse et caractérisation d'hydrogels supramoléculaires : similitudes et différences avec un hydrogel réticulé chimiquement

Cette partie présente l'article que nous avons écrit au sujet des propriétés des gels supramoléculaires et de leur comparaison avec un gel chimique synthétisé dans les mêmes conditions. L'ensemble des Figures SX est rassemblé en Annexe 2.2. Les expériences RMN ont été réalisées sur un spectromètre RMN 300 MHz dont l'acquisition a été financée par la Région Ile-de-France dans le cadre du DIM Nano-K.

2.1. Abstract

The specific design of a water-soluble supramolecular crosslinker based on a terpyridine-iron(II) biscomplex is reported. Copolymerization of this crosslinker with acrylamide monomers in water allows a novel one-step synthesis of metallo-supramolecular hydrogels. The synthesized hydrogels were characterized by rheology, dynamic light scattering and ^1H DQ NMR experiments. They reveal great similarities with the rheological behavior of a chemically crosslinked acrylamide network despite some differences in the structure at low length scales. Characterization also shows that the supramolecular crosslinker behaves similarly to a permanent bond at the observed timescales (from 10^{-6} to almost 1000 s), thanks to its relatively high binding energy. However, unlike their chemical counterparts, supramolecular gels show a polyelectrolyte swelling behavior and a stimuli-responsiveness when put in contact with an oxidant. A controlled tuning of the physico-chemical properties of the final gel, ranging from the initial supramolecular gel properties to those of a polymer solution, is then achievable.

2.2. Introduction

Hydrogels are 3D networks of polymer chains that are connected to one-another via crosslinks and swollen in a large quantity of water. They have become very popular in various domains from biomedical applications (contact lenses, tissue engineering, drug delivery systems) to care products or agriculture²²⁻²⁴. Classically, hydrogels can be separated in two main classes: chemically and physically crosslinked networks. In the former case, polymer chains are interconnected by permanent covalent bonds, which make the gels brittle and unable to self-heal. Their physical counterparts are based on specific and dynamic non-covalent crosslinks thereby allowing stimuli-responsiveness and versatility. Supramolecular chemistry offers numerous examples of such interactions which cover a wide range of binding strengths and dynamics²⁵. In aqueous media, this precious toolbox provides host-guest, multivalent ionic interactions as well as hydrogen bonding or formation of stereocomplexes, to

mention just a few. Besides these interactions, metal-ligand complexation and, in particular, terpyridine complexes of transition metal, lanthanide or actinide cations are of great interest due to numerous advantages. As an example, one can mention their highly-directional interactions and high thermodynamic stability^{26,27}. Depending on the metal ion, very different dynamics can be achieved thus offering a remarkable versatility to the system^{28,29}. Potts *et al.* and Hanabusa *et al.* were among the first to incorporate terpyridine groups in polymer chemistry by copolymerisation of terpyridine-based monomers with various monomers like styrene, vinyl acetate, or acrylic acid^{30,31}. After that, such incorporation of terpyridine groups in macromolecular systems has become widespread and different architectures have been designed^{32,33}. In particular, Schubert and Tew have shown that adding metal ions to a solution of polymers bearing terpyridine groups increased the viscosity reflecting the connection between the polymer chains^{34,35}. This was the first report on metallo-supramolecular gels crosslinked through terpyridine-metal interactions. Then, similar systems were developed featuring variation of the polymer backbone (nature and layout of monomers) and of the metal cation but all of those studies focus on the synthesis of gels in organic solvents.

As regards hydrogels crosslinked with terpyridine-metal complexes, their preparation, as reported in the literature, consists in a complex and time-consuming two-step preparation method^{17,36,37}. In the first step, a hydrophilic polymer bearing pendant hydrophobic terpyridine groups is synthesized in an organic solvent and transferred into water. Then a metal salt is added to form a physically crosslinked hydrogel by polymer association through the formation of terpyridine-metal complexes. For example, Brassine *et al.* synthesized a side-chain functionalized poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) by controlled radical copolymerization with terpyridine-modified methacrylate monomer in dioxane³⁸. Then, a supramolecular hydrogel was obtained by solubilization of the synthesized polymer chains in an aqueous solution of cobalt(II) cations. However, Hoogenboom *et al.* and Kikuchi *et al.* pointed out that such a method may not be adapted to the preparation of hydrogels base on complexes with high kinetic and thermodynamic stability complexes^{39,40}. Indeed, in the case of ions like iron(II) or nickel(II), their strong binding energy with terpyridine ligands leads to a limited diffusion of metal ions in the polymer network and favors the formation of intrachain rather than interchain crosslinks. As a result, heterogeneous network structures are formed, with a significant fraction of non-elastically effective chains, that decrease the mechanical properties of the gels. Seiffert *et al.* observed similar results on networks build up from multi-armed poly(ethylene glycol) (PEG) that are connected via click chemistry and carry two terpyridine pendant groups per lateral chain¹¹. Despite the controlled topology and the very few inhomogeneities of the chemically crosslinked network, the addition of metal cations that interact strongly with terpyridines leads to the formation of numerous loops in addition to physical crosslinking junctions. In previous papers, this preparation method also based on polymer association

rather than polymerization offers a comprehensive model system for a deeper understanding of the impact of the supramolecular junction dynamics on the rheological and mechanical properties of the network ^{41,42}. Unfortunately, this strategy is limited in terms of available water-soluble monomers. Another way to elaborate metallo-supramolecular hydrogels consists of a micellar copolymerization in water of a hydrophobic terpyridine-modified monomer and a hydrophilic acrylamide monomer ⁴³. Even if the change of solvent is not needed in this case, a purification step is required to wash out surfactants before adding metal ions. In addition, this polymerization approach leads to polymer chains with hydrophobic blocks, the size of which is related to the number of hydrophobic monomers initially contained into the micelles ⁴⁴. In the light of reported studies, unlocking the limitations related to the two-step synthesis in different solvents appears challenging.

Within this scope, we report on a one-step synthesis of metallo-supramolecular hydrogels using a designed water-soluble supramolecular crosslinker based on a terpyridine-iron(II) biscomplex. This crosslinker can copolymerize with hydrophilic monomers in aqueous media to form hydrogels that are efficiently crosslinked with terpyridine-metal interactions related to high-binding strength. We propose an intensive comparative study between two polyacrylamide networks that are synthesized under similar conditions except that one involves physical crosslinks based on metallo-supramolecular interactions (called Supra-PAM) while the other is chemically crosslinked (called Chem-PAM). This study shows that the chosen approach allows the preparation of supramolecular hydrogels with rheological properties comparable to those of covalently crosslinked ones but with a dormant ready-to-be-used responsive functionality. Indeed, supramolecular crosslinker behaves similarly to a permanent bond on the timescale investigated by rheology and dynamic light-scattering. The evolution of the network structure of both hydrogels, Supra-PAM and Chem-PAM, with the crosslinker feed ratio was probed by proton double-quantum (DQ) NMR. The obtained results showed that despite similar rheological properties, the structure of both networks differs in terms of elastically effective polymer chains density with the crosslinker ratio. The supramolecular hydrogels also feature a swelling behavior different from the one of Chem-PAM gels and are able to undergo a gel-to-sol transition when an external stimulus (chemical oxidant) is applied. This latter property underlines the crosslinker ability to dissociate and reassociate reversibly which allows the controlled tuning of the overall crosslinking density, and so, of the network macroscopic properties.

2.3. Experimental section

2.3.1. Materials

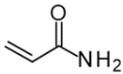
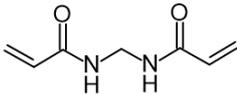
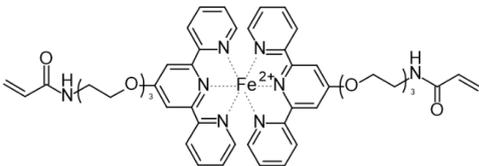
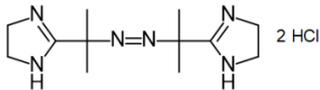
All reagents were purchased from Sigma Aldrich and used without further purification unless otherwise indicated. 2-[2-(2-Aminoethoxy)ethoxy]ethanol and 4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridine (Tpy-Cl) were purchased from ABCR and Fisher Scientific respectively. Anhydrous iron(II) chloride (FeCl_2 , 99.5%) was also purchased from ABCR and stored under nitrogen (N_2) and dry conditions to prevent its oxidation by air. 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride (VA044) was purchased from Wako. Ultrapure deionized water with a minimum resistivity of 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (milliQ, Millipore, France) was used for all experiments.

Table 1. Chemicals for the supramolecular crosslinker synthesis.

Notation	Product Name	Origin
	2-[2-(2-Aminoethoxy)ethoxy]ethanol	ABCR
KOH	Potassium hydroxyde	Aldrich
DMSO	Dimethylsulfoxyde	Aldrich
Tpy-Cl	4'-Chloro-2,2':6',2''-terpyridine	Fisher Scientific
CH_2Cl_2	Dichloromethane	Aldrich
MgSO_4	Magnesium sulfat	Aldrich
THF	Tetrahydrofuran	Aldrich
Et_3N	Triethylamine	Aldrich
	Acryloyl chloride	Aldrich
Et_2O	Diethyl ether	Aldrich
MeOH	Methanol	Aldrich
FeCl_2	Iron (II) chloride	ABCR
CDCl_3	Deuterated chloroform	

The chemicals used for the synthesis of supramolecular crosslinker and hydrogels are sum up in Table 1 and Table 2 respectively.

Table 2. Chemicals for the hydrogel synthesis and characterization.

Notation	Product Name	Formule	Purity	Origin
Am	Acrylamide		98 %	Aldrich
MBA	<i>N,N'</i> -Methylenebisacrylamide		99 %	Aldrich
3	Supramolecular crosslinker		-	synthetized
VA044	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride		-	Wako
KCl	Potassium chloride	KCl	99 %	Aldrich
D ₂ O	Deuterium oxide	D ₂ O	Deuteration 99,96%	Eurisotop

2.3.2. Synthesis

Compound 1. 2-[2-(2-Aminoethoxy)ethoxy]ethanol (3.10 mL, 22.4 mmol, 1.2 eq) was added to a suspension of freshly finely ground potassium hydroxide (5.80 g, 104 mmol, 5.5 eq) in anhydrous DMSO (80 mL) under an argon atmosphere. After 1 h heating at 60 °C, Tpy-Cl (5.01 g, 18.7 mmol) was added and the resulting mixture was stirred at 60 °C. After 48h, the reaction mixture was cooled to room temperature and poured into deionized water (800 mL). The resulting mixture was stirred and then allowed to stand for 3 h before being extracted with dichloromethane (CH₂Cl₂, 3 x 500 mL). The combined extracts were dried over MgSO₄ and then concentrated under reduced pressure. The residual DMSO was removed by heating the residue under reduced pressure (about 0.5 mmHg) at 80-90 °C. An orange brown viscous liquid was obtained (4.91 g, yield = 69 %) ⁴⁵.

Half crosslinker 2. Compound **1** (4.91 g, 12.9 mmol) was dissolved in anhydrous tetrahydrofuran (70 mL). Triethylamine (2.20 mL, 15.7 mmol, 1.2 eq) and acryloyl chloride (1.20 mL, 14.8 mmol, 1.15 eq) were successively added dropwise at 0 °C. After 2 h stirring at room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ (200 mL) and the resulting solution was washed with deionized water (2 x 50 mL) and then brine (50 mL, prepared with deionized water). The organic phase was dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure to give a brown solid residue which was triturated in diethyl ether (Et₂O, 50 mL). The resulting suspension was allowed to settle down and the supernatant was then removed using a syringe fitted with a needle. This operation was repeated twice and the suspension of the solid in Et₂O (50 mL) was eventually filtered through a fritted glass. The collected solid was dried under reduced pressure (0.5 mmHg) to obtain 3.33 g (yield = 59%) of **2** as a beige powder⁴⁵. The stoichiometry between terpyridine and vinyl functions was confirmed by NMR characterization. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 8.67 (app br d, *J* = 5.0 Hz, 2H, Tpy), 8.61 (br d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Tpy), 8.05 (s, 2H, Tpy), 7.86 (td, *J* = 7.8 and 1.8 Hz, 2H, Tpy), 7.34 (ddd, *J* = 7.4, 4.8 and 1.1 Hz, 2H, Tpy), 6.38 (br s, 1H, NH-C(O)-CH=CH₂), 6.24 (dd, *J* = 17.0 and 1.6 Hz, 1H, NH-C(O)-CH=CH₂), 6.09 (dd, *J* = 17.0 and 10.2 Hz, 1H, NH-C(O)-CH=CH₂), 5.55 (dd, *J* = 10.2 and 1.6 Hz, 1H, NH-C(O)-CH=CH₂), 4.42 (app t, *J* = 4.6 Hz, 2H, Tpy-O-CH₂-), 3.92 (app t, *J* = 4.6 Hz, 2H, Tpy-O-CH₂-), 3.73-3.52 (four m, 8H, -O-CH₂-), see Figure S1 for peak assignments. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 167.1 (C, Tpy), 165.7 (NH-C=O), 156.9 (C, Tpy), 155.7 (C, Tpy), 148.9 (CH, Tpy), 137.2 (CH, Tpy), 131.0 (CH=CH₂), 126.4 (CH=CH₂), 124.1 (CH, Tpy), 121.6 (CH, Tpy), 107.7 (CH, Tpy), 71.0-70.4 (-O-CH₂-), 69.9 (-CH₂CH₂NH-), 69.6 (CH₂, Tpy-O-CH₂-), 68.0 (Tpy-O-CH₂-), 39.4 (CH₂NH-).

Crosslinker 3. Compound **2** (0.101 g, 0.0232 mmol) was dissolved in methanol (MeOH, 10 mL) at about 35 °C under N₂ atmosphere. A 0.2 M stock solution of FeCl₂ was freshly prepared by dissolving 66.0 mg (0.49 mmol) of anhydrous FeCl₂ in MeOH (3 mL) and 1 mL of the resulting solution (0.71 eq) was added dropwise to the compound **2** solution under stirring. The solution turned to dark purple directly after the addition of metal salt. After 2 h, the solvent was evaporated under a stream of N₂ and then under reduced pressure (10 mmHg) leading to a dark purple solid (0.126 g, yield ≈ 98%). ¹H NMR (400 MHz, D₂O, δ (ppm)) 8.38 (s, 4H, Tpy), 8.27 (app br d, *J* = 8.0 Hz, 4H, Tpy), 7.68 (app t, *J* = 7.6 Hz, 4H, Tpy), 7.03 (br d, *J* = 5.2 Hz, 4H, Tpy), 6.89 (app t, *J* = 6.2 Hz, 4H, Tpy), 6.06 (dd, *J* = 16.8 and 10.4 Hz, 2H, NH-C(O)-CH=CH₂), 5.89 (d, *J* = 17.2 Hz, 2H, NH-C(O)-CH=CH₂), 5.40 (d, *J* = 10.4 Hz, 2H, NH-C(O)-CH=CH₂), 4.65 (app br s, Tpy-O-CH₂-), 4.04 (app br s, 4H, Tpy-O-CH₂-), 3.77-3.32 (four m, 16H, -O-CH₂-), see Figure S2 for peak assignments. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 167.1 (C, Tpy), 165.7 (NH-C=O), 156.9 (C, Tpy), 155.7 (C, Tpy), 148.9 (CH, Tpy), 137.2 (CH, Tpy), 131.0 (CH=CH₂), 126.4 (CH=CH₂), 124.1

(CH, Tpy), 121.6 (CH, Tpy), 107.7 (CH, Tpy), 71.0-70.4 (-OCH₂CH₂O-), 69.9 (-CH₂CH₂NH-), 69.6 (CH₂, Tpy-OCH₂CH₂-), 68.0 (Tpy-OCH₂-), 39.4 (CH₂NH-). **UV-Vis** (Distilled water): λ_{\max} (ϵ) = 556 nm (10,810 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Hydrogel preparation. Acrylamide (AM) monomers and the crosslinker were dissolved into deionized water. *N,N'*-Methylenebisacrylamide (MBA) and supramolecular crosslinker **3** were respectively used for chemically (Chem-PAM) and physically crosslinked hydrogels (Supra-PAM). After addition of a freshly prepared aqueous solution of VA044, the solution was stirred during few seconds. In a glovebox, the reaction mixture was transferred into a mold built with two parallel glass slides covered with PET films and separated by a 1 mm-thick silicon gasket. The reactor was then hermetically locked up under N₂ atmosphere and kept at 30 °C in an oven. After 40 h, the hydrogel was taken out from the mold and cut into different shapes depending on the characterization experiments. The monomer concentration and the initiator ratio were respectively set at 8 wt% and 0.2 mol% for all synthesized samples and the crosslinking ratio (molar ratio of crosslinker to the AM monomers) varied from 0 to 0.4 mol% compared to AM content. All solutions were degassed by bubbling N₂ to prevent scavenging of free radicals by O₂ during polymerization.

Swelling experiments. Swelling experiments were performed on disks of hydrogel either in pure water or in aqueous KCl solutions (concentration ranging from 10⁻⁵ to 10⁻¹ M) at 25 °C. At regular time intervals, samples were removed from solution, weighted ($m_{\text{gel}}(t)$) and then sunk back into a fresh solution. Measurements were repeated until the weight of swollen gels was constant, i.e. until they reached the equilibrium swelling. At the end of the experiment, samples were dried at 60 °C to constant weight (m_{dry}). For each concentration of KCl and for pure water, swelling measurements were performed on two samples of the same synthesized hydrogel in the preparation state.

For each measurement, the weight ratio $Q_m(t)$ is determined using the following equation:

$$Q_m(t) = \frac{m_{\text{gel}}(t)}{m_{\text{dry}}}$$

in which $m_{\text{gel}}(t)$ and m_{dry} are the weight of gel at swelling time t and after drying respectively. We note $Q_{m,\text{eq}}$ the value of weight ratio at equilibrium, i.e. the plateau value of $Q_m(t)$.

Stimuli-responsive experiments. Potassium persulfate (KPS) was used as an oxidant to cleave the supramolecular network. Weighted disks of freshly prepared hydrogel were characterized by uniaxial compression performed with a rheometer (10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 25 °C). Then, samples were immersed in a KPS solution ([KPS] = 5.10⁻³ M) at 25 °C. After a given time, KPS was washed out from the network by immersing the swollen disks in pure water that was frequently changed. Finally, samples were

characterized by uniaxial compression and UV-visible spectroscopy before being dried in order to determine their swelling ratio. This protocol was repeated with different immersing time in KPS solution and different molar equivalents of KPS compared to crosslinker in order to achieve various final states of the gel.

2.3.3. Instrumentation

NMR Spectroscopy. NMR experiments were performed on a Bruker Avance III HD spectrometer operating at 400 MHz for ^1H and 100 MHz for ^{13}C , using a standard 5 mm broadband SmartProbe regulated at 25 °C and D_2O or CDCl_3 as solvent. ^1H NMR data are reported as follows: chemical shift in ppm using the solvent signal as reference, multiplicity (with standard abbreviations: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet or overlap of non-equivalent resonances, app = apparent, br = broad), integration. ^{13}C NMR data are reported as follows: chemical shift in ppm using the solvent signal as reference (CDCl_3 : $\delta = 77.16$ ppm), carbon environment (deduced from DEPT and HSQC experiments).

Polymerization kinetics. During the gel formation, the polymerization kinetics were monitored by NMR through the disappearance of the signal contributions that correspond to the protons of the double bond of both AM monomer and unreacted crosslinker. The ^1H NMR experiments were performed on a Bruker Avance III 300 MHz NMR spectrometer equipped with a Bruker 5 mm z-gradient BBFO probe. For each polymerization kinetics, the optimization of the experimental conditions used to monitor the time evolution of the quantitative ^1H single-pulse NMR spectrum was carried out on the aqueous solution prior to the addition of the initiator. In particular, the determination of the ^1H 90° pulse length (10.3 μs) as well as the adjustment of the recycle delay was performed on this initial stage of the sample. The sealed NMR tube was then lifted out from the magnet, the required amount of initiator was added to the solution without opening the tube and the sample was quickly inserted back in the magnet. One scan was performed every 70 s over experimental times of 8 h. The sample temperature was regulated to 30 °C, following a temperature calibration of the probe head using methanol. Then conversion was determined based on the following equation : $Conversion = 1 - \frac{I(\text{CH}_2, t)}{I(\text{CH}_2, 0)}$ in which $I(\text{CH}_2, t)$ denotes the area under the peak corresponding to the vinylic proton =CH₂ in cis position compared to =CH at polymerization time t and $I(\text{CH}_2, 0)$ stands for the area under the same peak at initial time (just after addition of the initiator).

Proton double-quantum (DQ) solid-state NMR.

The ^1H multiple-quantum NMR experiments were performed at room temperature, under static conditions, on a 300 MHz Bruker Avance III HD NMR spectrometer and a 7 mm ^1H -X double-resonance

MAS probehead. The hydrogels were prepared within the rotors, with a sample volume restricted to the central part of the RF coil, but high enough to allow the ^1H NMR peaks of the polymer protons and the one resulting from the residual water protons to be well-resolved. The pulse sequence used is the one proposed by Baum and Pines⁴⁶, later improved by Saalwächter⁷. The ^1H 90° pulse length was equal to $3.2 \mu\text{s}$ and the recycle delay, set to 2.5 s , was adjusted according to the $T_1(^1\text{H})$ relaxation time determined for the protons from the polymer chains. The longer explored t_{DQ} was determined to allow the transverse relaxation ($T_2(^1\text{H})$) of the polymer protons that do not contribute to the elastically effective network.

In these experiments, two separate signals are monitored as a function of the excitation time, t_{DQ} : the ^1H multiple-quantum build-up curve, mostly governed by the double-quantum coherences, $S_{\text{DQ}}(t_{\text{DQ}})$, and the reference signal, $S_{\text{Ref}}(t_{\text{DQ}})$, which is composed from the contributions from the $4n$ quantum orders, the dipolar-encoded longitudinal magnetization as well as the ones from protons displaying isotropic reorientations. After subtraction of this last contribution from S_{Ref} , the ratio between S_{DQ} and the sum of S_{DQ} and the thus-corrected S_{Ref} signal leads to the normalized ^1H double-quantum build-up curve, $I_{\text{DQ}}(t_{\text{DQ}})$. The details of this data analysis is reported elsewhere⁷. In the present case, these experiments were performed at high NMR field, so that the curve $I_{\text{DQ}}(t_{\text{DQ}})$ related to the protons from the polymer chains could be selectively determined. In this way, the fraction of elastically effective chains, f_{EEC} , within the hydrogels could be accurately derived.

The time-evolution of $I_{\text{DQ}}(t_{\text{DQ}})$ was used to determine the distribution, $P(D_{\text{Res}})$, of the residual ^1H - ^1H dipolar coupling within the hydrogels, using the following expression:

$$I_{\text{DQ}}(t_{\text{DQ}}) = \int P(D_{\text{Res}}) \times i(D_{\text{Res}}, t_{\text{DQ}}) \cdot dD_{\text{Res}}$$

$i(D_{\text{Res}}, t_{\text{DQ}})$ corresponds to the expression of the normalized build-up curve for an elastically active chain related to a dipolar coupling equal to D_{Res} . $i(D_{\text{Res}}, t_{\text{DQ}})$ can be written as¹⁵ :

$$i(D_{\text{Res}}, t_{\text{DQ}}) = \frac{1}{2} \left[1 - e^{-(0.378 \times D_{\text{Res}} \times t_{\text{DQ}})^{1.5}} \times \cos(0.583 \times D_{\text{Res}} \times t_{\text{DQ}}) \right]$$

Since D_{Res} is proportional to the density of topological constraints (crosslinks or entanglements), the distribution $P(D_{\text{Res}})$ allows the heterogeneities in the polymer network topology within the hydrogels to be investigated.

UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis). The optical absorbance measurements were carried out with a UV-vis Hewlett-Packard 8453 spectrophotometer using a 1 cm path length quartz cell, in a wavelength range from 200 to 1100 nm and equipped with a temperature controller ($\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$). If not addressed differently, temperature was set at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Measurements were also performed on hydrogels on the same instrument thanks to a specifically designed tank. Supramolecular gel samples were stuck on a quartz slide that was placed in the middle of the tank. The absorbance spectrum was measured in a wavelength range from 200 to 1100 nm. Gel thickness was also measured by image analysis of side profile pictures of the samples. From this measurement and the absorbance at 556 nm, the supramolecular crosslinker concentration in the gel was calculated. As samples were larger than the light beam, it was possible to perform other measurements at different positions of the gel on the quartz slide to evaluate the error on the crosslinker concentration.

Rheology. Small strain oscillatory shear measurements were performed at 25 °C using a stress controlled TA Instruments DHR3 rheometer with parallel plates (plate diameter 20 mm). The top geometry was chosen to be cross-hatched to prevent sample slipping. Hydrogels were cut into 22 mm-diameter disks using a stainless-steel punch. Normal force was set at 0.3 N to ensure the sample's contact with the top plate. The measured gap was around 1.5 mm. First, a short strain sweep ($f = 1$ Hz, $\gamma = 0.1\% - 2\%$) was performed to determine the linear viscoelastic regime. The strain sweep was stopped before the end of the viscoelastic plateau to preserve the sample. Then, a frequency sweep was carried out in the linear regime ($\gamma = 1\%$, $\omega = 0.01$ rad/s - 100 rad/s) followed by a large strain sweep ($f = 1$ Hz, $\gamma = 0.1\% - 100\%$). To prevent solvent evaporation, the sample was fully immersed in paraffin oil. Comparison of strain sweep before and after adding oil showed that oil did not affect the viscoelastic properties on short timescales (a few hours). Besides, a time sweep experiment ($\gamma = 1\%$, $\omega = 1$ rad/s) showed that dynamic moduli recorded over several hours remained stable.

The same rheometer was also used to perform uniaxial compression tests by using smooth parallel plates. A plate diameter of 20 mm was chosen so that the top plate was larger than the sample diameter. Normal force was set at 0.1 N before applying a cycle of compression-tension at a constant rate (10 $\mu\text{m/s}$). The maximum deformation ranged from 15 % to 21 % depending on the sample. The compressional force and the gap were recorded during the test. From these data, the engineering stress σ and the deformation λ were computed by using the initial cross-sectional area of the sample and the initial gap. The Young modulus E was then determined from the slope of the linear curve $\sigma = f(\lambda - \lambda^{-2})$.

Dynamic Light Scattering (DLS). Dynamic light scattering measurements were performed with an ALV CGS-3 goniometry system (ALV, Langen, Germany), equipped with a cuvette rotation/translation unit (CRTU) and a He-Ne laser (22 mW at $\lambda = 632.8$ nm). The system measures the time-averaged autocorrelation function of the scattered light intensity $g^{(2)}(t)$ at various scattering angles θ , i.e. at

different scattering vector q defined as $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, where n is the refractive index and λ is the laser wavelength (632.8 nm in the present study). As the supramolecular gel absorbs light at the laser wavelength, the scattered intensity I_{scatt} of all the studied gels is normalized by the intensity at 0° that is not absorbed by the gel:

$$\frac{I_{scatt}(\theta)}{I_0 10^{\epsilon_{633 \text{ nm}}[\text{supramolecular crosslinker}]d}}$$

in which I_0 stands for the light intensity of the incident beam, $\epsilon_{633 \text{ nm}}$ is the extinction coefficient of the supramolecular crosslinker at 633 nm ($\epsilon_{633 \text{ nm}} = 948.3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) and d is the tube diameter used to prepare samples.

It was shown that hydrogels are non-ergodic systems since the time-averaged autocorrelation function is not equal to the ensemble-averaged one⁴⁷. Indeed, crosslinks constrain the Brownian motion of polymer strands so that the average of concentration fluctuations does not equal to zero but depends on the position. To overpass this difficulty, the sample was steadily vertically translated while time-averaging so that the $g^{(2)}(t)$ function coincided with the ensemble-averaged correlation function (up to a cutoff delay time which mainly depends on the translation speed).

Hydrogels for DLS were directly prepared in 10 mm-diameter tubes using the same method than the one described above. All solutions were filtered using a syringe filter (0.45 μm , cellulose acetate membrane) prior to insertion in the tubes.

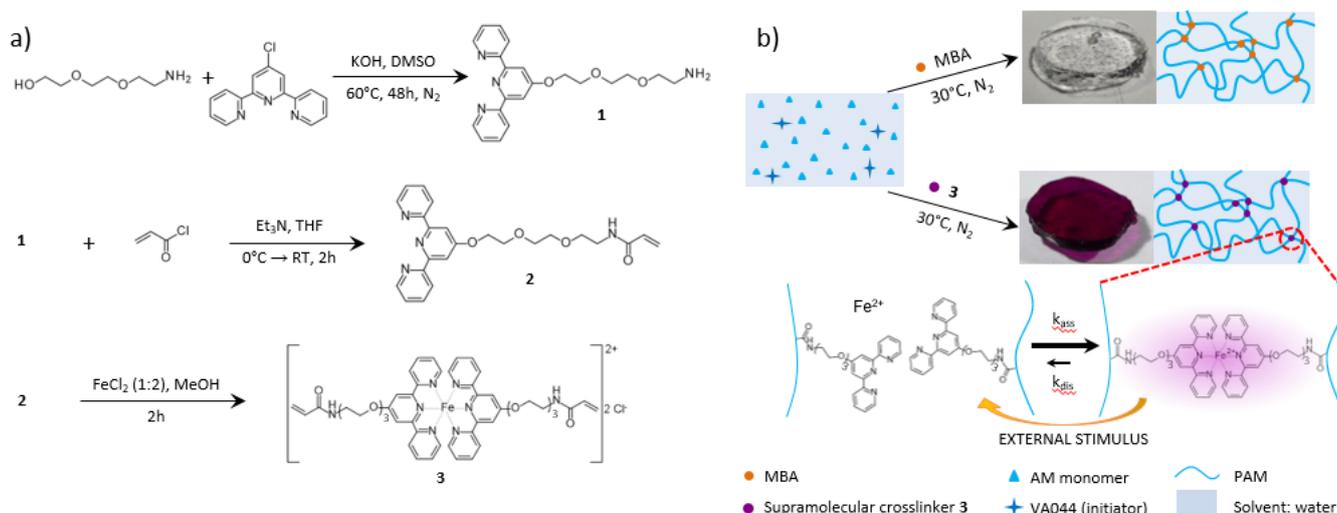
2.4. Results and discussion

2.4.1. Synthesis of supramolecular hydrogels.

Supramolecular poly(acrylamide) hydrogels are elaborated by free radical crosslinking polymerization of acrylamide (AM) monomers in the presence of a new metallo-supramolecular crosslinker. This crosslinker **3**, formed out of two terpyridine-based monomers coordinated by iron(II), is designed to feature the same environment for the reactive vinylic function than in the chemical crosslinker MBA. It is synthesized in three steps according to the protocol reported by Es Sayed *et al.*⁴⁵ (Scheme 1 (a)). First, terpyridine groups were functionalized with a short ethylene oxide spacer end-capped on one end by an amine. Then, a terpyridine-based monomer **2** was formed by reaction with acryloyl chloride. Finally, the supramolecular crosslinker was formed by mixing the solid **2** in methanol with stoichiometric quantity of FeCl_2 salt. The reaction mixture quickly turned to dark purple, indicating the formation of a terpyridine-based complex with iron(II), $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$. As the biscomplex $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ displays a characteristic metal-to-ligand charge transfer at 556 nm, the UV-visible spectroscopy allows

the amount of incorporated crosslinker to be accurately quantified in different systems ($\epsilon_{556\text{ nm}} = 10,810 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure S3). The formation of the $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ complex was also confirmed by NMR spectroscopy by a chemical shift modification of the protons from terpyridine units (between 6.5 and 9.0 ppm)⁴⁸ (Figures S1 and S2). This result allows to conclude that the complexation was complete since ^1H NMR peaks of free terpyridine are no longer detected on the crosslinker **3** spectrum. It was also observed that, due to the presence of charges, this supramolecular crosslinker is soluble in water which is one of the prerequisite to directly synthesize hydrogels in water.

Scheme 1. Procedure to prepare supramolecular hydrogels: a) Route for the synthesis of the supramolecular crosslinker **3**; b) Method to prepare chemically (top) or physically (bottom) crosslinked hydrogels in aqueous media.



The copolymerization of AM and the designed supramolecular crosslinker **3** was thermally initiated at 30 °C and then conducted in water under inert atmosphere for 40 h to form a physically crosslinked network. For comparison, similar synthesis protocol was used with MBA to elaborate chemical gels. As shown in Scheme 1 (b), synthesized hydrogels are transparent and macroscopically homogeneous. Contrary to their chemical counterpart, the physically crosslinked hydrogels are purple due to the presence of supramolecular crosslinker based on terpyridine iron(II) complex, $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$.

A monitoring of polymerization kinetics by solution NMR showed that complete transformation of monomer and crosslinker double-bonds was achieved in approximately 500 min for both kinds of gel (see Figure S4). Note that the complex involved in the synthesized supramolecular crosslinker remains stable over 780 min at 30 °C (Figure S5) meaning that its structural properties do not change under the polymerization conditions. In addition, since the thermodynamic constant of $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ formation from each component separately (free terpyridines and free iron(II) cation) is evaluated at $\beta_2 = 10^{20.9} \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ ⁴⁹, the chemical equilibrium is well shifted toward the complex formation instead of the coexistence of free terpyridines and free iron cations in solution. Such a high thermodynamic

stability of the metallo-supramolecular complex ensures that the supramolecular crosslinker **3** species are all incorporated under their complex form and act as crosslinkers similarly to MBA.

2.4.2. Structure-properties relationship of hydrogels

Gel formation was confirmed by oscillatory rheology (Figure 7 (a)). Indeed, supramolecular and chemical gels prepared with a crosslinker feed ratio of 0.1 mol% exhibit the expected rheological behavior for a viscoelastic solid. The strain sweep in Figure 7 (a) displays a plateau of storage and loss moduli at low strain (up to about 20% of strain amplitude), thus defining the linear viscoelastic regime. In this regime, storage modulus is higher than loss modulus (more than one order of magnitude), meaning that elasticity dominates the rheological behavior of both gels. As shown in Figure 1 (a), a similar storage modulus is achieved by chemically ($G' = 2500$ Pa) and physically ($G' = 2600$ Pa) crosslinked hydrogels.

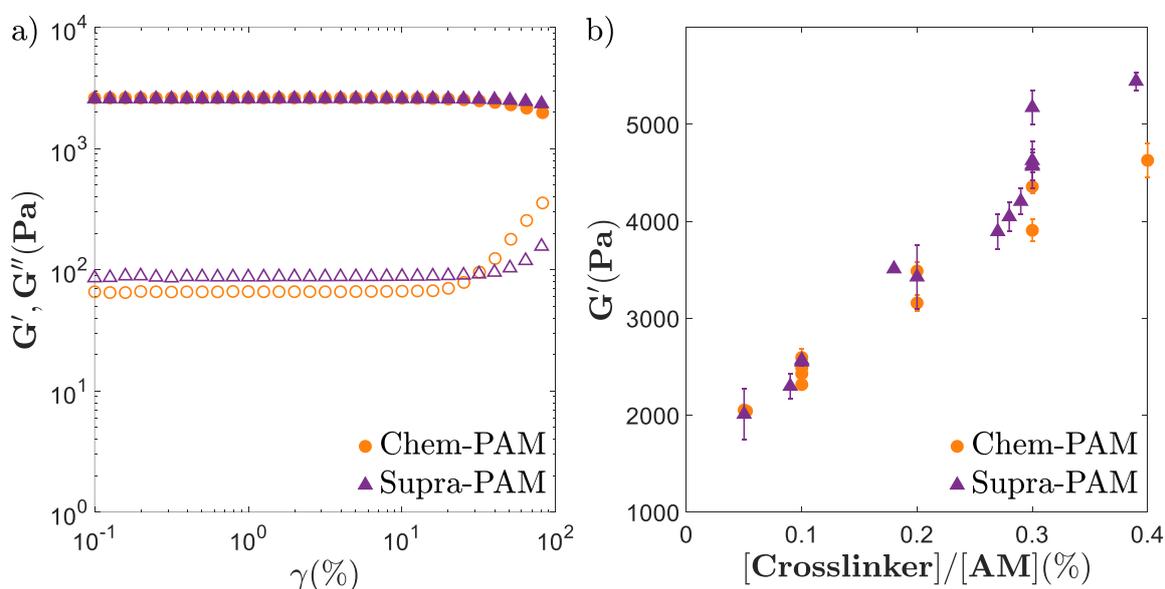


Figure 7. Dynamic shear properties of chemical (●) and physical (▲) hydrogels in their preparation state. a) Storage modulus (G' , solid symbols) and loss modulus (G'' , open symbols) as a function of the strain amplitude (25 °C, $f = 1$ Hz) for both hydrogels (0.1 mol% of crosslinker). b) Storage modulus at $f = 1$ Hz and $\gamma = 1$ % for both hydrogels as a function of crosslinker feed ratio.

When varying the crosslinker feed ratio, similar elasticity between chemically and physically crosslinked hydrogels is also observed (Figure 7 (b)). For both gels, the storage modulus increases monotonically with the crosslinker feed ratio. On the basis of rubber elasticity theory, elasticity can be related to the molar concentration of elastically effective network strands, ν_{eff} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), using the phantom network hypothesis:

$$G' = \left(1 - \frac{2}{f}\right) RT\nu_{eff} \quad (1)$$

Where f is the crosslinker functionality (equal to four for both polymer networks), R is the universal gas constant, T is the absolute temperature and ϕ is the polymer volume fraction^{17,50}.

Considering an ideal case in which all the incorporated crosslinker molecules connect elastically effective polymer chains build from the entire initial quantity of monomer, one can estimate v_{eff} from the crosslinker feed ratio:

$$v_{eff} = \frac{2\phi}{M_{AM}v_{spe}^{pol}} \cdot \frac{[Crosslinker]}{[AM]} \quad (2)$$

Where M_{AM} is the monomer molar mass (71.08 g.mol⁻¹) and v_{spe}^{pol} is the specific volume of the polymer (0.741 cm³.g⁻¹).

Finally, the estimated value of the elastic modulus derived from equation (2) is larger than the experimental one for both gels and for all crosslinker ratios except 0.05 mol% (Table S1). Such a difference with theoretical value, that was also observed in the literature for Chem-PAM networks⁵¹⁻⁵³, is explained by the formation of network topological defects like dangling chains or loops and by the presence of numerous spatial crosslinker concentration inhomogeneities in the gel. Indeed, it was reported that the structure of a chemically crosslinked poly(acrylamide) network is characterized by the presence of crosslinker-rich clusters surrounded by a dilute phase composed of long polymer chains poorly crosslinked with MBA^{51,53-56}. Weiss *et al.* suggested that each cluster could act as a single effective crosslink, therefore decreasing the apparent concentration of crosslinking agent⁵⁴. Thus, the similar values of the elastic modulus measured for Chem-PAM and Supra-PAM hydrogels raise the question of the existence of a similar structure with crosslinker-rich clusters in the Supra-PAM networks.

Further understanding of the obtained network structure is then required and could be achieved through light scattering and proton double-quantum (DQ) NMR experiments, both techniques allowing to study hydrogels at different length scales. First, the normalized average scattered light intensities at 90 ° are 1.92.10⁻⁴ and 2.60.10⁻⁴ a.u. for the Chem-PAM gel and the Supra-PAM gel respectively. This similarity in terms of scattered light intensity reveals that the Chem-PAM and Supra-PAM gels show similar heterogeneities at length scale probed by light scattering (40 – 200 nm). However, according to Gombert *et al.*, the cluster size of chemically crosslinked PAM networks at similar crosslinker feed ratios is smaller than the length scale investigated by light scattering⁵⁶. As a consequence, another technique is required to study the structure of Chem-PAM and Supra-PAM networks at the nanoscale.

¹H DQ NMR experiments were performed on both kind of hydrogels at different crosslinker feed ratio. Such measurements allow to probe their structure at shorter length scales than the one covered by

light scattering. Indeed, this technique measures the residual proton-proton dipolar coupling, D_{res} , related to the network elastically effective polymer chains. Due to crosslinks or entanglements at the extremities of these strands, the chain segments display anisotropic reorientational motions over the tens of microseconds time scale, leading to a partial motional averaging of the ^1H - ^1H dipolar couplings. The higher the molecular weight M_x of a given elastically effective chain, the weaker the anisotropy and the lower D_{res} . As a result, the ^1H DQ NMR experiments provide a quantitative description of the network topology with two key parameters: the D_{res} distribution within the gels, $P(D_{res})$, related to the M_x distribution and the fraction of repeat units involved in the elastically effective chains, f_{EEC} . Note that ^1H DQ NMR probes all the polymer protons independently of the gel structure at a higher length scale.

First, the analysis of the ^1H DQ NMR signals reveals that the proportion of repeat units that are involved in elastically effective chains, f_{EEC} , is lower than 35 % for both chemical and supramolecular hydrogels (Figure 8 (d)). Thus, more than 65 % of the polymer chain segments corresponds to defects (dangling or free chains) that do not contribute to the elastically effective network. Similar results were obtained by Zou *et al.* on chemically crosslinked networks of acrylamide and acrylic acid⁹. It partially explains the deviations between the theoretical and the experimental values of elasticity measured on Chem-PAM and Supra-PAM networks (Table S1). In the light of these results, equation (2) might be modified to estimate the molar concentration of elastically effective strands while taking into account the quantity of monomer that does not integrate the elastic network:

$$v_{eff} = \frac{f_{EEC} \phi}{v_{spe}^{pol} M_x} \quad (3)$$

Figure 8 (d) shows that f_{EEC} is mostly higher for the Supra-PAM gels than for the Chem-PAM gels and that it tends to increase with the crosslinker feed ratio. In other words, Supra-PAM gels exhibit a lower fraction of defects than Chem-PAM gels and this fraction decreases as the crosslinking agent concentration increases in both gels. This latter result is consistent with the elastic modulus increase observed in Figure 7 (b).

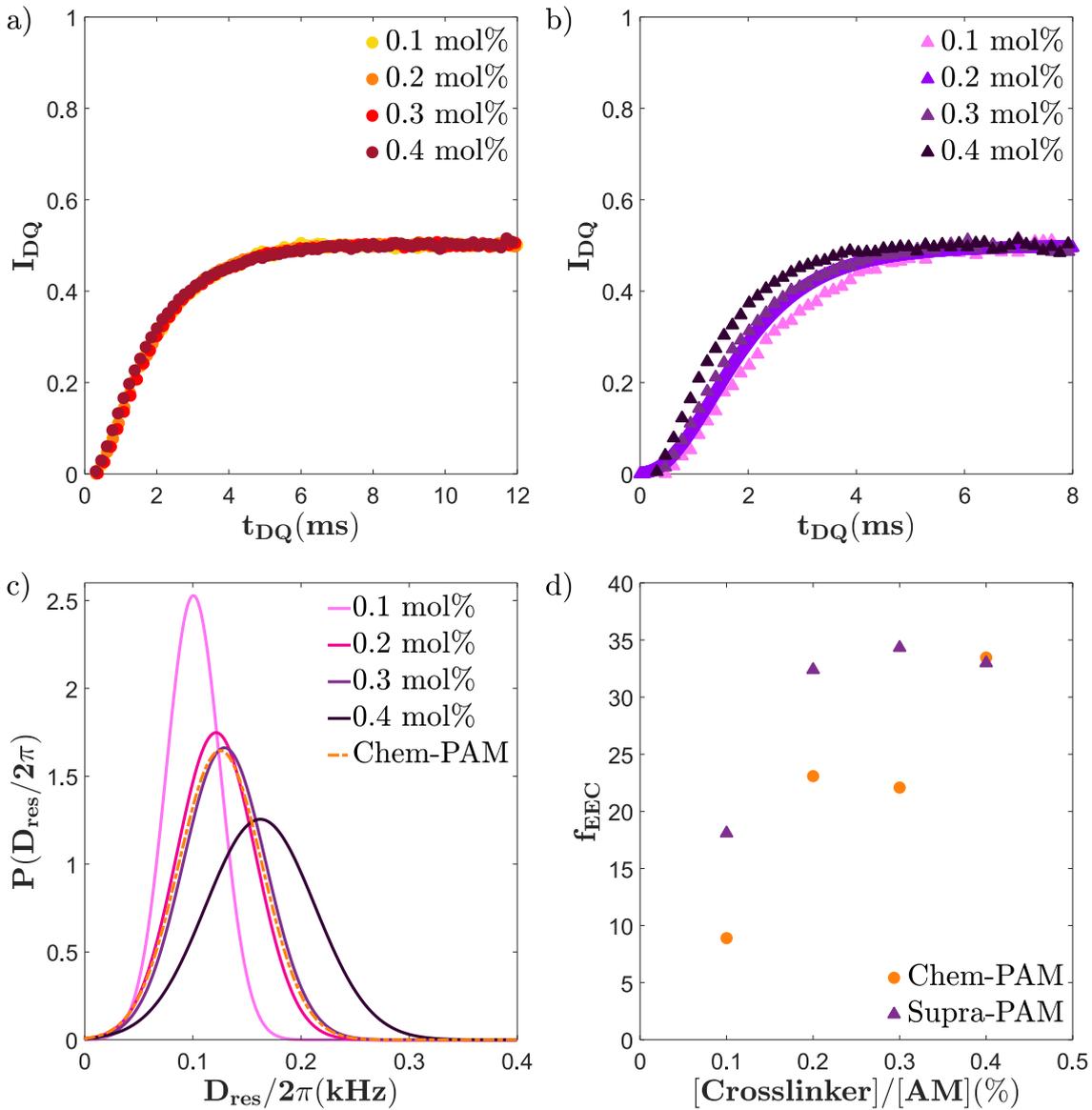


Figure 8. Normalized DQ intensity, I_{DQ} , as a function of 1H DQ excitement time, t_{DQ} , for (a) Chem-PAM and (b) Supra-PAM gels. (c) Distribution of D_{res} , $P(\frac{D_{res}}{2\pi})$, deduced from the fit of the data reported in (a) and (b) using a Gaussian distribution. (d) Evolution of the fraction of the repeat units involved in elastically effective polymer chains, f_{EEC} , with crosslinker feed ratio for Chem-PAM and Supra-PAM hydrogels.

Focusing on the Chem-PAM gels, the normalized DQ build-up curves perfectly superimpose independently of crosslinking ratio and f_{EEC} (Figure 8 (a)). These $I_{DQ}(t_{DQ})$ data may be successfully described using a Gaussian distribution of D_{res} . As depicted in Figure 8 (c), all Chem-PAM gels results can be represented by a unique and broad $D_{res}/2\pi$ distribution of median value 125 Hz and standard deviation equal to 39 Hz. Thus, although the crosslinking ratio is increasing, the mass distribution of polymer chains between two consecutive topological constrains is constant and therefore the topology of the Chem-PAM networks remains unchanged. As a result, more and more repeat units are involved in the elastically effective network that is growing by replication of its structure in a self-similar way. Since Chem-PAM gels are known to form structural heterogeneities with densely and poorly

crosslinked regions^{51,53-56}, one may consider that the concentration of elastically effective polymer chains is higher in the densely crosslinked regions. Thus, the measured mass distribution of polymer chains between crosslinks or entanglements should be dominated by the contribution from the network strands located in clusters. The fraction of longer chains connecting clusters is comparatively weaker so that the evolution of their contribution to $I_{DQ}(t_{DQ})$ with crosslinking ratio may be difficult to detect.

A different behavior is clearly observed for Supra-PAM gels. The growth rate of $I_{DQ}(t_{DQ})$ for Supra-PAM samples remains lower than the ones for Chem-PAM gels, up to a crosslinking ratio equal to 0.3 mol% at which the $I_{DQ}(t_{DQ})$ curves for both gels are similar (Figure 8 (b)). This feature is equivalently detected by considering the D_{res} distribution evolution with supramolecular crosslinker concentration: below 0.3 mol%, the distribution $P(\frac{D_{res}}{2\pi})$ shifts towards higher D_{res} values and gets broader, thus resulting to a similar distribution to the one detected for Chem-PAM gels at 0.3 mol% of crosslinking agent (Figure 8 (c)). The first conclusion that can be drawn from the DQ NMR results is that, at a given crosslinking ratio, both kinds of gels do not display the same structure at the length scale of Chem-PAM clusters. Below a crosslinking ratio of 0.3 mol%, Supra-PAM gels feature a rather homogeneous network with longer elastically effective chains than the ones in Chem-PAM gels. At 0.3 mol% of crosslinker, both gels are characterized by the same mass distribution of networks strands at the Chem-PAM cluster length scale but a different defect quantity (Figure 8 (d)). At this stage, it is interesting to note that the evolution of the supramolecular gel structure is somewhat typical of rather homogeneous networks: the higher the number of crosslinking junctions, the shorter the network strands.

Finally, it is important to notice that the $I_{DQ}(t_{DQ})$ curves of Chem-PAM and Supra-PAM gels feature a plateau at 0.5 up to at least $t_{DQ} = 8$ ms. This result is expected for chemical gels but not necessarily for transient networks like supramolecular gels. This plateau implies that the end-to-end vector of the elastically effective chains does not undergo significant reorientations over this timescale. Therefore, such a behavior suggests that the supramolecular crosslinker and the entanglements act as permanent crosslinkers on the millisecond timescale.

In summary, the 1H DQ NMR results evidenced that the supramolecular and the chemical gels feature a different elastically active polymer chains distribution despite their similar rheological behaviors in the linear viscoelastic domain. Surprisingly, it also reveals a high stability of the supramolecular crosslinker over a few milliseconds. As a matter of fact, by definition, the lifetime of the supramolecular crosslinker is finite unlike MBA. In this respect, some differences in the junction dynamics of Chem-PAM and Supra-PAM gels might be expected. Further understanding of the physical gel dynamics

compared to chemical ones are then required to assess how the designed crosslinker could impact the overall network properties.

2.4.3. Dynamics of supramolecular hydrogels

Small amplitude oscillatory shear measurements and dynamic light scattering were used to investigate the dynamics of the synthesized hydrogels. As shown in Figure 9 (a), the dynamic viscoelastic properties of Chem-PAM and Supra-PAM hydrogels are characterized by a storage modulus value independent of oscillation frequency and which is well-known as the rubbery elastic plateau. This plateau is related to the restriction of polymer chain motion due to junctions between these chains, such as entanglements (the effect of which occurs in the high frequency regime) or crosslinks (in the low frequency regime).

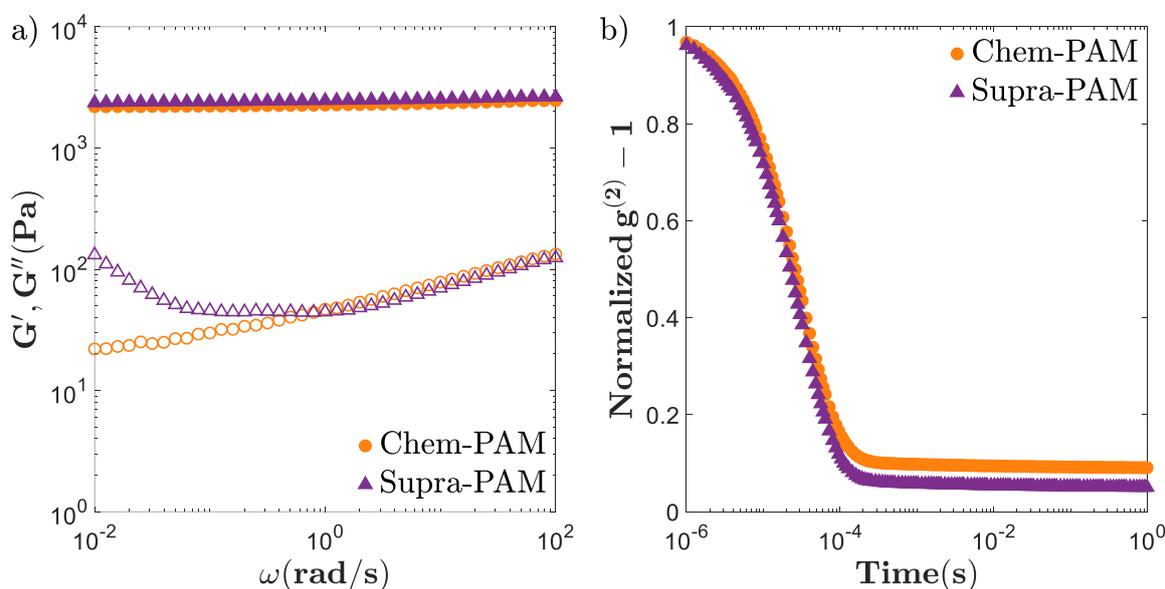


Figure 9. Properties of Chem-PAM (●) and Supra-PAM (▲) hydrogels in their preparation state. a) Storage modulus (G' , solid symbols) and loss modulus (G'' , open symbols) as a function of the angular frequency (25 °C, $\gamma = 1\%$) measured by rheology for both hydrogels (0.1 mol% of crosslinker). b) Normalized autocorrelation function $g^{(2)}(t)-1$ of both hydrogels (0.1 mol% crosslinker) measured by DLS (25 °C). Diffusion angle: 90 °.

One can notice the absence of cross-over between G' and G'' , even in the low frequency regime. As expected, the moduli cross-over, which represents the boundary between free-flowing and solid-like regimes, is not reached for chemically crosslinked gels^{51,57}. However, in the case of metallo-supramolecular gels, it can be observed depending on the metal cation nature embedded in the terpyridine biscomplex^{38,41}. The cross-over is related to the ability of polymer strands to detach from their binding sites (due to transient crosslinking) and relax constraints. In a supramolecular network, the dynamics of such events are governed by two characteristic times: the relaxation time of polymer strands, measured in absence of crosslinking, and the lifetime of transient crosslinks, which depends on the cation nature^{25,41,42,58}. In our case, the relaxation time evaluated on linear PAM solutions

prepared in the same conditions as hydrogels (without crosslinker) is $\tau_{rept} \sim 10^2$ s (see Figure S6). As no relaxation is visible for the Supra-PAM hydrogels, the dynamics of the supramolecular hydrogels should be mainly governed by the lifetime of terpyridine biscomplex hence at longer timescales.

To probe this hypothesis, dynamic light scattering measurements were performed to explore timescales (10^{-6} – 1 s) which are complementary to the dynamic range investigated by rheology (0.01 – 100 s). Experiments were performed on both Chem-PAM and Supra-PAM hydrogels and the intensity autocorrelation function $g^{(2)}(t)-1$ was analyzed to get information on the dynamics of hydrogels. This analysis is more complex for gels than for polymer solutions because of their non-ergodic nature. In both systems, light is scattered by concentration fluctuations resulting from the thermally-activated motion of polymer chains. However, contrary to dilute polymer solutions, the strands of a gel are not totally free to move as they are constrained by immobile crosslinks or entanglements. Thus, concentration fluctuations vary spatially and the autocorrelation function provides information on both the dynamic and static concentration gradients⁴.

In Figure 9 (b), the normalized $g^{(2)}(t)-1$ function measured for Chem-PAM (0.1 mol% crosslinker) shows the typical dynamics of a chemical gel: it exhibits a decay at around 10^{-4} s followed by a plateau. The characteristic time of this decorrelation mode, determined by fitting the field autocorrelation function using a stretched exponential function (no data shown) was found to be proportional to q^{-2} . Thus the decorrelation can be attributed to the so-called gel mode, which corresponds to the network strand fluctuations as a result of thermal agitation. The plateau value corresponds to the non-fluctuating scattered light intensity due to the frozen structure of the gel i.e. the spatial heterogeneities blocked by crosslinks that do not relax with time.

Interestingly, the normalized $g^{(2)}(t)-1$ function of Supra-PAM displays the same behavior. This similarity of the gel mode characteristic time suggests that the concentration fluctuations for both kinds of gels are similar. Besides, no other relaxation mode was observed over the studied time range. Indeed, in the case of some non-permanently crosslinked networks, a second decorrelation is observed due to the dissociation of the transient crosslinking junctions^{11,59}. The absence of such a decorrelation process proves that the dynamics of our supramolecular crosslinker **3** could be much slower than the observation timescale. In this respect, one can conclude that the Supra-PAM gels behave similarly to the chemical gels and their dynamics could be probed at timescale larger than the one covered by DLS measurements (10^{-6} – 1 s). Hogg *et al.* and later Henderson *et al.* deeply studied the dynamics of terpyridine-based biscomplex. They found that the dissociation kinetic constant of $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ in water at 25 °C is extremely low: $k_{\text{diss}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ^{29,60}. The biscomplex is hence kinetically stable and the lifetime of the supramolecular bond is longer than the observation timescale of most instruments. The

stability of the designed supramolecular cross-linker allows the stability of the resulting supramolecular networks properties on large timescales (beyond 100 s typically).

2.4.4. Swelling properties of supramolecular hydrogels

Despite similarities between the two polymer networks, supramolecular crosslinked hydrogels exhibit a swelling behavior, either in pure water or in salt solution, different from that of the chemical ones, as shown in Figure 10.

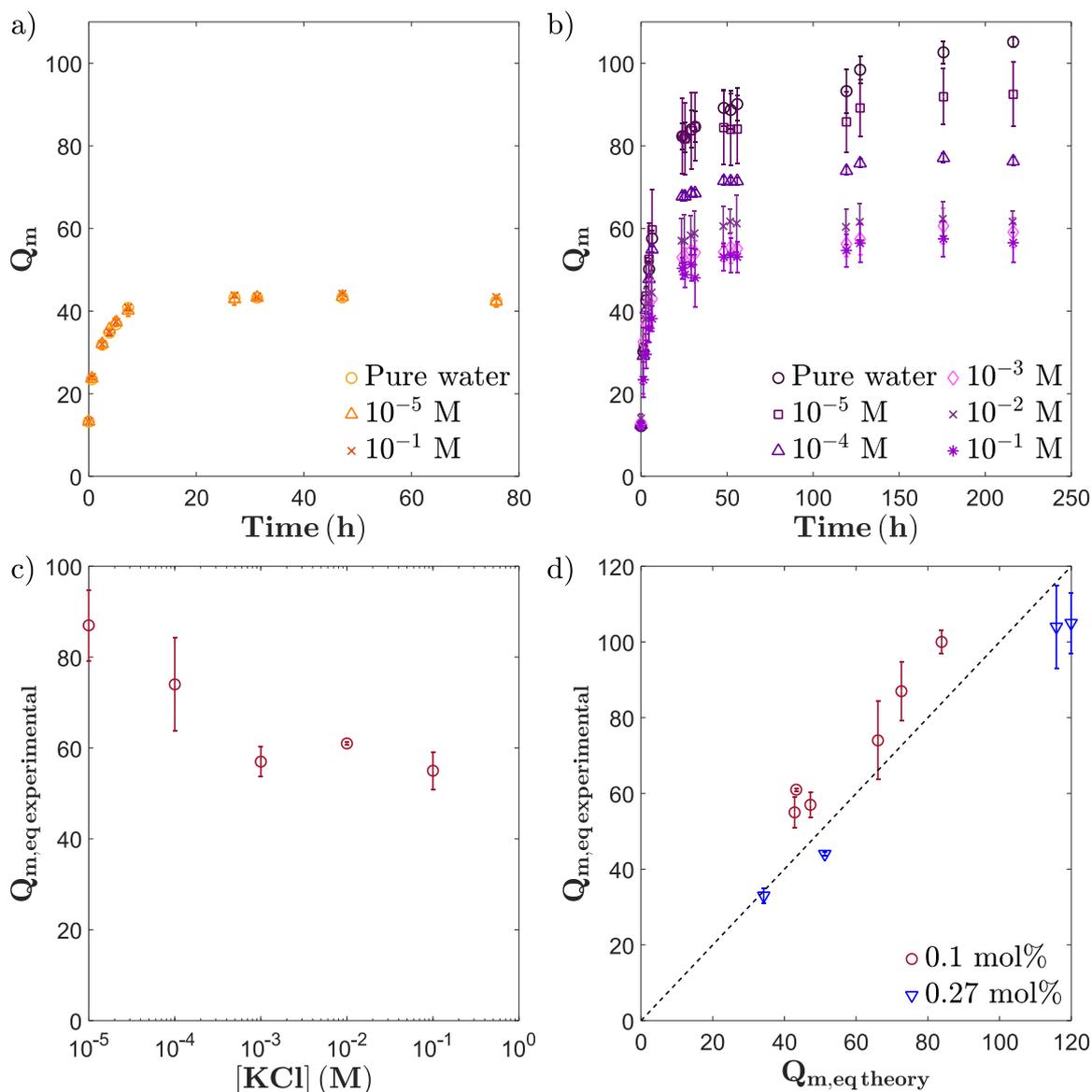


Figure 10. Swelling behavior of (a) chemical, Chem-PAM, and (b) physical, Supra-PAM, hydrogels (with a crosslinker feed ratio of 0.1 mol%) in pure water and in salt solution (KCl). Q_m indicates the mass swelling ratio. Swelling experiments were performed at 25 °C. Salt concentration was varied from 10^{-5} to 10^{-1} M. (c) Evolution of the swelling ratio at equilibrium for Supra-PAM gels prepared with 0.1 mol% of crosslinker as a function of salt concentration. (d) Comparison of equilibrium experimental and theoretical Supra-PAM gels swelling ratios at different crosslinker concentrations. The theoretical data are computed using Flory-Rehner and ideal Donnan equilibrium models with $\chi_{12} = 0.47$. The dashed line is only a guide for the eyes and corresponds to $y = x$.

On one hand, the Chem-PAM network (0.1 mol% MBA) exhibits a swelling behavior characteristic of neutral gels, i.e. the swelling ratio, $Q_m(t)$, increases linearly with the square root of time up to an equilibrium plateau at $Q_{m,eq} = 43$ (Figure 10 (a)). Besides, one can notice that their swelling behavior is not affected by the presence of salt, irrespective of the immersing solution concentration. The results are consistent with those reported in the literature for chemically crosslinked PAM hydrogels^{16,19,53}.

On the other hand, in pure water, Supra-PAM hydrogel (0.1 mol% crosslinker) exhibits larger equilibrium swelling ratio values ($Q_{m,eq} = 100$) compared to that of Chem-PAM gels ($Q_{m,eq} = 43$) (Figure 10 (b)). In addition, swelling ratio at equilibrium decreases with salt concentration from 100 to 52 in 10^{-1} M KCl solution (Figure 10 (c)). Such a behavior, typical of polyelectrolyte gels^{19,20}, is not observed for the Chem-PAM gels as expected. The polyelectrolyte behavior of the Supra-PAM gel is due to the nature of the supramolecular crosslinker, $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$, as it bears two positive charges (Scheme 1)³³. Besides, calculations from polyelectrolyte gels confirm that Supra-PAM systems exhibit swelling properties typical of electrostatically charged polymer networks (Figure 10 (d)). Theoretical values are obtained by applying the Flory-Rehner model to both gels. For neutral gels, swelling equilibrium is determined by the equilibrium between mixing and elastic osmotic pressures as follows:

$$\Pi_m + \Pi_{el} = 0 \quad (4)$$

$$\Pi_m = -\frac{RT}{V_1} (\text{Ln}(1 - \phi) + \phi + \chi_{12}\phi^2) \quad (5)$$

$$\Pi_{el} = -\left(1 - \frac{2}{f}\right) \frac{RT}{v_{spe}^{pol} M_x} \phi_0^{\frac{2}{3}} \phi^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

With R , the gas constant; T , the absolute temperature; V_1 , the solvent molecular volume ($18.10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); ϕ , the polymer volume fraction; χ_{12} , the Flory-Huggins parameter that characterizes polymer-solvent interactions; ϕ_0 , the polymer volume fraction in the preparation state; v_{spe}^{pol} the specific volume of the polymer ($0.741 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$); M_x , the molar mass of the strands between two consecutive crosslinks or entanglements as determined from rheology and f the crosslinker functionality (equal to four for both chemical and supramolecular crosslinkers considered in the present study). For polyelectrolyte gels, the osmotic pressure of mobile counterions and the presence of salt in the immersing solution need to be taken into account using Donnan equilibrium model^{19,20}:

$$\Pi_m + \Pi_{el} = \Pi_{ion}^{ext} - \Pi_{ion}^{gel} = -\Delta\Pi_{ion} \quad (7)$$

$$\Delta\Pi_{ion} = RT \sqrt{\left(\frac{\alpha\phi}{v_{spe}^{pol} M_{AM}}\right)^2 + 4C_{salt}^{ext}{}^2} - 2C_{salt}^{ext} \quad (8)$$

With α , the polymer ionization degree as determined from crosslinker molar ratio; M_{AM} , the monomer molar mass and C_{salt}^{ext} , the salt concentration of the immersing solution. By using these equations without any adjustable parameter except χ_{12} and ϕ , one can evaluate the Flory-Huggins parameter, χ_{12} , using chemical gel data. Then, the values of equilibrium swelling ratio for supramolecular gels are computed, assuming that χ_{12} is not modified by the crosslinker change. A value of 0.47 is found for χ_{12} at 25 °C. Finally, Figure 10 (d) shows a good agreement between theoretical and experimental values of the equilibrium swelling ratio for the Supra-PAM gels prepared with a crosslinker feed ratio of 0.27 and 0.10 mol%.

2.4.5. Stimuli-responsiveness of supramolecular hydrogels

Differences between chemically and physically crosslinked networks extend beyond the swelling behavior. Unlike chemical gels, supramolecular hydrogels can indeed be activated by an external stimulus meaning that the biscomplex between terpyridine groups and metal ions can possibly be disrupted so as to prompt the gel-to-sol transition. In the literature, a competitive ligand³⁵, pH⁶¹ or an oxidant⁶² were used to disrupt the biscomplex to make supramolecular gels lose their macroscopic properties.

In the present work, we choose to break the Supra-PAM gel structure by adding potassium persulfate (KPS) as an oxidizing agent. First, as a proof-of-concept, few microliters of an aqueous KPS solution (40 molar equivalents of KPS with respect to crosslinker) were added to a Supra-PAM gel (with a crosslinker concentration of 0.3 mol%). After 48 hours, the sample flows like a liquid and has turned from dark purple to yellow color (Figure 11) showing that the gel can indeed be transformed into a polymer solution. The UV-visible spectroscopy analysis of the polymer solution evidences the disappearance of the absorption band at 556 nm related to the $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ biscomplex (see Figure S7). The same KPS treatment was applied to the Chem-PAM gels which did not exhibit any change of its macroscopic properties (see Figure S8).

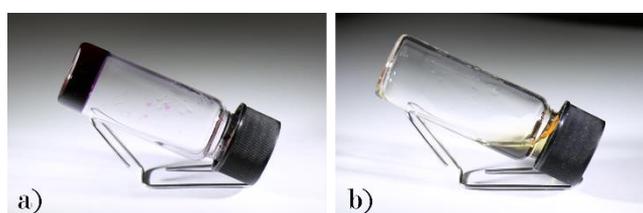


Figure 11. Supra-PAM hydrogel (crosslinker feed ratio: 0.3 mol%) (a) before and (b) after treatment with 40 molar equivalents of KPS compared to gel crosslinker concentration.

Targeting a desired mechanical resistance of a Supra-PAM gel can *à priori* be achieved by performing a partial cleavage. The disruption of the terpyridine-metal cation biscomplexes and consequently the

destruction of the hydrogels depend on both the oxidant quantity and contact time with the oxidant. In order to investigate these key parameters, cleavage experiments were carried out by immersing Supra-PAM hydrogels crosslinked at 0.3 mol% in KPS solutions. The immersing time and the amount of KPS were varied to control the network structure breaking and to finely tune the rheological properties of the gels. To stop the effect of KPS at chosen immersion times, samples were consecutively immersed in pure water. The macroscopic evolution of the Supra-PAM gels as well as the rheological and UV-visible measurements are gathered in Figure 12. Those measurements are normalized by the value obtained on samples only immersed into pure water.

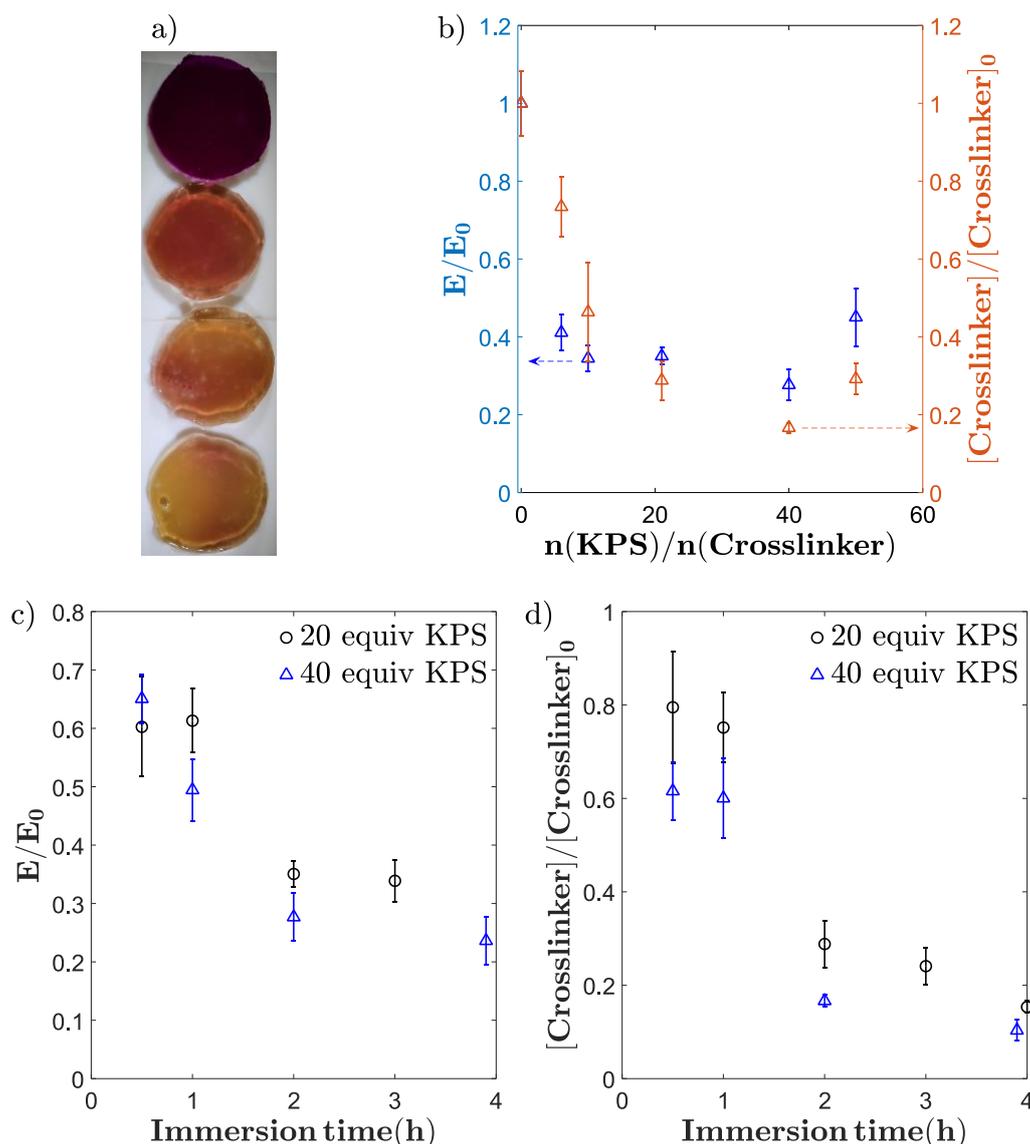


Figure 12. Partial cleavage of Supra-PAM gels (0.3 mol% crosslinker feed ratio) treated with KPS. (a) Visual aspect of samples immersed in KPS solution during 3.5 h: KPS quantity increases from top to bottom (0, 10, 20 and 50 molar equivalents (equiv) compared to crosslinker). (b) Evolution of Young modulus (blue) and supramolecular crosslinker concentration in the gel (orange) with the relative quantity of KPS compared to crosslinker (immersion time = 2 h). Evolution of Young modulus (c) and supramolecular crosslinker concentration in the gel (d) as a function of immersion time into the KPS solution (for 20 and 40 equiv KPS). All measured data are normalized by the value obtained on the gel in the absence of KPS (E_0 or $[Crosslinker]_0$).

Images of Supra-PAM gels immersed in KPS solution for the same duration with different quantities of oxidizing agent (Figure 12 (a)) show that the gels color gradually turns from purple to yellow, indicating the disappearance of the $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ characteristic color from the network. Remarkably, the method allows varying the final crosslinker concentration while keeping a gel, as the broken structure does not flow. The rheological measurements reported on Figure S9 confirm this macroscopic observation. For all samples, G' is from one to two orders of magnitude larger than G'' . However, the gel mechanical properties are significantly modified by the oxidizing treatment. Figure 12 (b) shows that the value of Young modulus of Supra-PAM gels after immersion into the KPS solution for 2 hours is 20 to 70 % lower than that of the same gel swollen in pure water. The Young modulus loss increases with the KPS content, as expected, to reach a plateau value at 0.3. This non-linearity of the Young modulus dependence upon KPS quantity highlights the complexity of the phenomena at stake including diffusion mechanisms of KPS in the network but also swelling and oxidation kinetics of Fe(II). UV-visible spectroscopy carried out on oxidized gels allows measurements of the $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ complex concentration, which decreases with increasing KPS content for a given immersion time (Figure 12 (b)), in agreement with macroscopic observations (Figure 12 (a)). Similar measurements were performed while varying the immersion time into the KPS solution for a given quantity of KPS (Figure 12 (c) and (d)). The results show that the biscomplex concentration in Supra-PAM gels and their Young modulus decrease upon increasing the immersion time. All these features reveal the versatility of the synthesized Supra-PAM gels that can be stimulated up to the formation of a solution or cleaved partially on demand to get gels with various crosslinking degree.

2.5. Conclusion

In the present work, we have reported the synthesis of a novel metallo-supramolecular crosslinker based on a high-binding strength terpyridine-iron(II) biscomplex, $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$. The specific design of this non-permanent crosslinker allows preparing supramolecular hydrogels, using a one-step polymerization in water, which is quite a convenient and widely spread method to prepare chemically crosslinked networks. The physico-chemical properties of the synthesized supramolecular gels measured by rheology and light scattering experiments show similarities with the heterogeneous structure of a PAM hydrogel crosslinked with MBA, at the same crosslinker feed ratio. However, a detailed study of the network structure as a function of the crosslinker feed ratio by ^1H DQ NMR spectroscopy points out some differences between chemical and supramolecular hydrogels, at the length scale of the chemical gel clusters. Indeed, the supramolecular crosslinker seems to create a more homogeneous structure than the covalent one with less defects and a narrower elastically effective strand size distribution. As the crosslinker content increases, the supramolecular network

structure gets as dense and polydisperse as the one from the chemical network. Surprisingly, the chemical network only grows by replication of its structure in a self-similar way, while the crosslinking ratio increases. These major differences between the Chem-PAM and Supra-PAM hydrogels seem not to impact the rheological properties in the linear viscoelastic domain of the supramolecular gels and might be explained by the presence of charges. Those positive charges that result from the nature of the supramolecular crosslinker are highlighted by the specific polyelectrolyte swelling behavior of the supramolecular gels, Supra-PAM, contrary to the neutral swelling behavior of chemical gels, Chem-PAM. Another major difference between Supra-PAM and Chem-PAM gels stands in the crosslinker junction dynamics, since the supramolecular crosslinker is built from a non-permanent dynamic bond. However, the lifetime of this bond is really long (10^7 s according to literature) and so supramolecular crosslinks behave just like covalent bonds on the observed timescales (up to 100 s). Nevertheless, this non-permanent bond plays an important role as it can be activated on shorter timescales thanks to an oxidizing stimulus. We showed the gradual transition from a gel to a polymer solution by immersing supramolecular gels into KPS solutions. The immersing time and the KPS content are as many experimental levers that can be used to finely modulate the physico-chemical properties of the supramolecular gels.

As a conclusion, we developed a supramolecular crosslinker that allows a straightforward synthesis of a stimuli-responsive hydrogel with similar properties than a chemically crosslinked gel, despite its different structure at low length scales. In particular, both gels display the same rheological properties in the linear viscoelastic domain. However, one can expect differences in the non-linear domain in which the specific non-permanent nature of supramolecular crosslinks might give rise to dissipation mechanisms. Our promising system is also really versatile since it can be applied to other polymer systems. We are currently working on the copolymerization of this supramolecular crosslinker with stimuli-responsive monomers to build polymer networks that can undergo various transitions depending on the applied stimulus.

3. Complément d'information sur les propriétés des hydrogels synthétisés

Cette partie est un complément d'information de l'article présenté ci-dessus. Elle rassemble des expériences supplémentaires qui n'ont pas été présentées dans l'article mais qui revêtent un intérêt particulier pour la suite du manuscrit.

3.1. Diagramme de phase

Afin de déterminer les concentrations en polymère et en réticulant auxquelles nous allons travailler, un diagramme de phase du système AM-MBA a été réalisé. Les échantillons ont été préparés de la même façon que les gels en modifiant uniquement la concentration massique en polymère et le taux de réticulation.

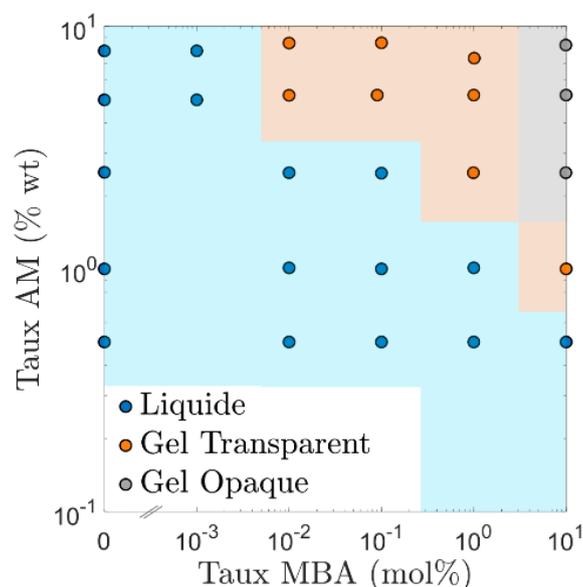


Figure 13. Diagramme de phase pour le système AM-MBA après polymérisation pendant 2 jours à 25 °C en présence de VA044 (amorceur thermique).

Le diagramme de phase de la Figure 13 est composé de trois domaines :

- Un domaine en **bleu** où le résultat final de la polymérisation est une solution plus ou moins visqueuse mais qui s'écoule lorsque le flacon est retourné,
- Un domaine en **orange** où un gel transparent et incolore est obtenu,
- Un domaine en **gris** où un gel turbide voire même blanc opaque est obtenu,

Ces domaines sont également observés dans la littérature^{53,63}. Parmi ces trois domaines, la formation d'un gel turbide est expliquée par la présence d'hétérogénéités dans le réseau diffusant fortement la lumière. En effet, la polymérisation radicalaire conventionnelle conduit à la formation d'un gel dont la structure très hétérogène est représentée en Figure 14 : des zones densément réticulées, appelées « clusters », sont entourées d'une phase plus diluée de chaînes de polymère, faiblement réticulées et reliant ces clusters^{54,56,64-66}. Cette structure est principalement due à la différence de réactivité entre le réticulant, MBA, et le monomère acrylamide. Au cours de la polymérisation du PAM, le réticulant, plus réactif, est fortement consommé en début de réaction, formant ainsi des cœurs riches en

réticulant. Puis, la concentration globale en réticulant diminue, favorisant ainsi la croissance de chaînes de polymère qui connectent ces zones entre elles.

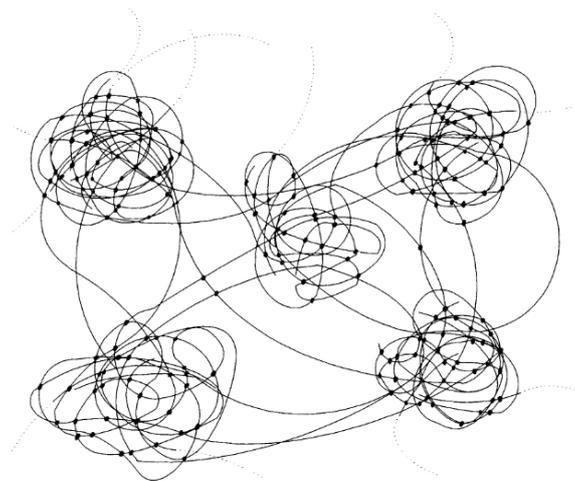


Figure 14. Représentation schématique de la structure hétérogène d'un réseau de PAM. D'après Naghash et al.⁶⁴

Ces inhomogénéités de concentration en réticulant sont présentes dans tous les gels formés par polymérisation radicalaire conventionnelle mais leur taille peut varier. Ainsi, selon la taille de ces zones densément réticulées, la lumière est plus ou moins diffusée rendant donc le gel plus ou moins turbide.

Suite à l'élaboration de ce diagramme de phase, nous avons décidé de travailler à une concentration en polymère de 8 wt% afin de ne pas être trop proche de la frontière du domaine de formation d'un gel transparent. La transparence du gel est importante pour nous en vue de sa caractérisation par diffusion de la lumière et en spectroscopie UV-visible. Le taux de réticulation pourra ainsi varier de 0,05 mol% à 0,4 mol%.

3.2. Etude de la dynamique des gels supramoléculaires

Les propriétés rhéologiques dynamiques des gels chimiques et supramoléculaires présentées en Figure 9 (a) se caractérisent par l'absence de croisement entre les modules élastique et visqueux comme discutée dans l'article. La Figure 9 (a) montre également une différence de comportement des gels aux faibles fréquences qui n'a pas été discutée jusqu'ici. En effet, le module visqueux du gel supramoléculaire marque un minimum à 10^{-1} rad.s⁻¹ avant de croître pour des fréquences angulaires plus faibles contrairement au gel chimique dont le module visqueux décroît de façon continue. Dans cette partie, nous allons étudier plus en détail le comportement du gel supramoléculaire aux faibles fréquences.

Pour cela, nous avons effectué un balayage en fréquence sur un échantillon de gel supramoléculaire réticulé à 0,1 mol% en maintenant la force normale constante à 0,6 N pour s'assurer que le gel soit

totalemment en contact avec la géométrie haute. De façon similaire aux précédentes mesures de rhéologie présentées dans ce chapitre, les mesures sont effectuées avec un rhéomètre TA Instruments DHR3 à 25 °C et en présence d'huile de paraffine pour éviter l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon. Une géométrie plan-plan est utilisée avec une géométrie supérieure lisse. Les résultats obtenus sur le gel supramoléculaire sont comparés à ceux précédemment obtenus sur le gel chimique (via le protocole présenté dans la partie 2.3.3) dans la Figure 15.

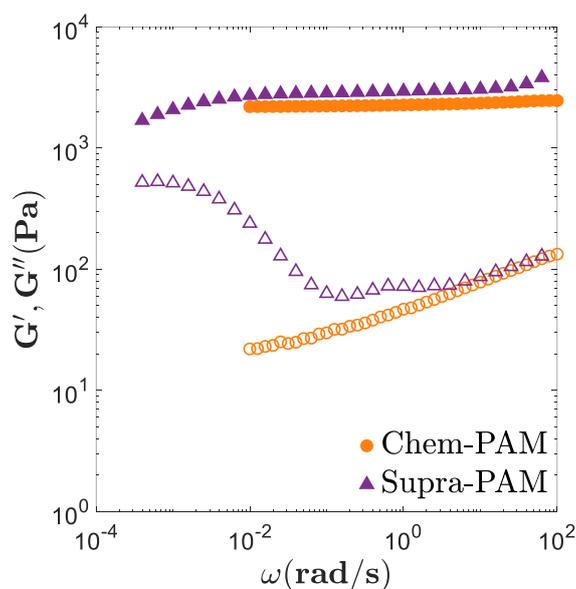


Figure 15. Propriétés rhéologiques dynamiques des gels chimique (orange) et supramoléculaire (violet) réticulé à 0,1 mol%. Module élastique (G' , symbole plein) et module visqueux (G'' , symbole vide) en fonction de la fréquence angulaire mesurés sur l'état de préparation (25 °C, $\gamma = 1\%$).

Si le comportement dynamique des deux gels est similaire entre 4 et 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, il diverge fortement à faible fréquence angulaire. Le module élastique du gel supramoléculaire décroît pour des fréquences inférieures à 10^{-2} $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Le module visqueux marque quant à lui deux maxima locaux à environ 0,6 et 6.10^{-4} $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ indiquant des relaxations du matériau à ces fréquences. Ces caractéristiques, observées dans le cas du gel supramoléculaire, sont absentes du balayage en fréquence effectué sur un gel chimique réticulé à 0,1 mol% (Figure 15) et à 0,2 mol% (Annexe 2.3). Elles sont donc propres au réseau supramoléculaire. Il a d'ailleurs été vérifié que ce comportement n'est pas un artefact dû à la présence d'huile entre le gel et les géométries.

Les relaxations observées dans le cas du réticulant supramoléculaire ne peuvent pas être celles des chaînes du réseau élastiquement actif car le temps de vie de la liaison supramoléculaire est beaucoup plus long que l'échelle de temps explorée sur cette mesure ($k_{\text{diss}} = 1,6.10^{-7} \text{ s}^{-1}$)^{29,60}. Ainsi, sur la durée de la mesure, les biscomplexes n'ont donc pas le temps de se dissocier pour permettre aux chaînes de relaxer les contraintes.

Dans un réseau de polymère, les chaînes pendantes sont une autre source de relaxation. En effet, même si elles sont connectées au réseau par une extrémité, l'autre extrémité des chaînes pendantes est libre de se mouvoir et peut ainsi relaxer vers une conformation d'équilibre. Ce processus peut être ralenti par la présence d'enchevêtrements le long de la chaîne pendante. En effet, la chaîne ne peut alors pas relaxer selon un processus conventionnel de reptation mais doit procéder par rétraction le long de la chaîne en direction de son point d'accroche au réseau (Figure 16)⁶⁷. Au fur et à mesure, qu'elle se rétracte la chaîne pendante se désenchevêtre ce qui fait diminuer l'entropie du système⁶⁸.

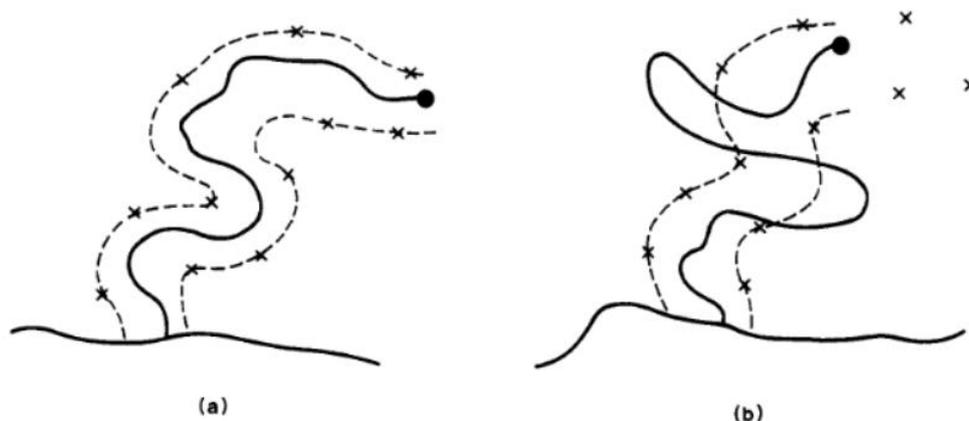


Figure 16. Schéma d'une chaîne pendante enfermée dans un tube constitué d'enchevêtrements. Lorsque la chaîne n'est pas dans son état d'équilibre, elle évolue de cet état initial (a) vers l'état (b) par rétraction le long du tube de contraintes topologiques. D'après Curro et al.⁶⁹

Il a ainsi été observé des relaxations à des temps longs dans les élastomères⁷⁰ qui sont attribuées à ces processus de relaxation de chaînes pendantes au sein du réseau. Dans notre cas, nous pouvons émettre l'hypothèse que la relaxation observée à faible fréquence (et donc aux temps longs) correspond à la relaxation des chaînes pendantes du réseau supramoléculaire. Le désenchevêtrement de ces chaînes serait alors directement à l'origine de la diminution du module élastique observée tandis que le processus de relaxation en soit serait à l'origine de l'augmentation du module visqueux. Le fait que ces relaxations soient présentes uniquement au sein du gel supramoléculaire serait alors dû à la structure interne du réseau qui diffère par rapport à celle du gel chimique.

Ceci pourrait par exemple être dû à une différence de proportion de chaînes pendantes entre les deux gels. Or, la RMN DQ via la mesure des coefficients de correction du signal de référence (voir partie 1.2) permet d'évaluer la proportion de protons des unités répétitives du polymère présentes sur le segment terminal des chaînes pendantes, i.e. au-delà du dernier enchevêtrement. Cette proportion est la même pour les gels chimiques et supramoléculaires à chaque taux de réticulation (Annexe 2.4). Donc, la différence de comportement observé n'est pas due à la proportion de chaînes pendantes dans chaque gel.

D'autre part, nous savons que dans le cas du gel chimique les propriétés mécaniques mesurées par la rhéologie sont celles du réseau élastiquement actif qui connecte les zones densément réticulées entre elles et non celles du réseau élastiquement actif à l'intérieur de ces zones. Nous pouvons donc supposer que les chaînes pendantes à l'origine des relaxations observées dans le cas du gel supramoléculaire sont présentes à l'échelle de taille sondée par la rhéologie. L'absence de relaxations pour le gel chimique semblerait indiquer que les chaînes pendantes sont situées à l'intérieur des zones densément réticulées.

Le gel supramoléculaire présente donc des relaxations internes qui sont dues à des chaînes pendantes longues (de l'ordre de la taille des chaînes qui connectent les clusters entre eux) qui relaxent par rétraction le long de la chaîne et se désenchevêtrent progressivement. Le gel chimique semble présenter des chaînes pendantes à plus basse échelle, i.e. à l'intérieur des clusters. De cette façon, leur relaxation n'est pas visible par une mesure de rhéologie.

3.3. Etude de la diffusion dynamique de la lumière sur les gels

La diffusion dynamique de la lumière a été utilisée pour mesurer le coefficient de diffusion collectif et la longueur de corrélation de réseaux chimiques, Chem-PAM, et supramoléculaires, Supra-PAM, à différents taux de réticulation (partie 1.1). Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Longueur de corrélation calculée pour les gels Chem-PAM et Supra-PAM à différents taux de réticulation à partir du coefficient de diffusion collectif mesuré en DLS.

	Chem-PAM		Supra-PAM	
	D_{coll} ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ξ (Å)	D_{coll} ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ξ (Å)
0,1 mol%	$5,7 \pm 0,1$	42 ± 1	$5,6 \pm 0,2$	43 ± 1
0,2 mol%	$6,2 \pm 0,4$	39 ± 3	/	/
0,3 mol%	$6,0 \pm 0,1$	40 ± 1	/	/
0,4 mol%	6,1	39	/	/

Les gels chimiques et supramoléculaires réticulés à 0,1 mol% sont caractérisés par le même coefficient de diffusion collectif et la même longueur de corrélation. Ceci signifie que la masse des chaînes de polymère entre deux contraintes topologiques est la même pour les deux gels à l'échelle sondée par la diffusion de la lumière. Il serait intéressant de savoir si c'est le cas pour les autres valeurs du taux de

réticulation. Cependant, du fait de l'absorption du gel supramoléculaire à la longueur d'onde du laser, l'étude du gel supramoléculaire est rendue difficile à des taux de réticulation supérieurs à 0,1 mol%.

D'autre part, nous n'observons pas de variation du coefficient de diffusion collectif et de la longueur de corrélation du gel chimique avec le taux de réticulation.

Sur les échelles de taille étudiée par la diffusion de la lumière, la structure du réseau élastiquement actif des gels chimiques et supramoléculaires semble être identique pour un taux de réticulation de 0,1 mol%. Dans le cas du gel chimique, la structure du réseau élastiquement actif ne varie pas avec le taux de réticulation.

3.4. Calcul du gonflement à l'équilibre théorique des gels supramoléculaires

En se basant sur le modèle de gonflement des gels décrit précédemment (en 1.3), il est possible de prédire la valeur théorique du gonflement à l'équilibre d'un gel de polyacrylamide. Cette valeur pourra ainsi être comparée avec la valeur obtenue expérimentalement. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas du gel de polyacrylamide réticulé avec le réticulant supramoléculaire basé sur le biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$.

Pour calculer le gonflement à l'équilibre de ces gels qui sont donc chargés, il est nécessaire d'utiliser le modèle d'un gel polyélectrolyte décrit en 1.3.2 et qui requiert de connaître :

- le paramètre d'interaction de Flory polymère-solvant χ_{12} ,
- la fraction volumique en polymère du gel dans son état de préparation ϕ_0 ,
- la masse molaire entre points de réticulation M_x ,
- le taux d'ionisation du polymère α ,
- la concentration extérieure en sel C_{sel}^{ext} .

ϕ_0 , α et C_{sel}^{ext} sont fixés expérimentalement par la préparation du gel et ses conditions de gonflement. α est directement calculé à partir du taux de réticulation en prenant en compte les deux charges apportées par chaque molécule de réticulant supramoléculaire. ϕ_0 est calculé à partir du gonflement massique Q_m du gel dans son état de préparation en faisant l'hypothèse d'additivité des volumes:

$$\phi_0 = Q_{v,0}^{-1} \quad \text{avec} \quad Q_v = \frac{V(\text{gel})}{V(\text{polymère})} = 1 + \frac{v_{spé}^{eau}}{v_{spé}^{pol}} (Q_m - 1) \quad \text{Eq. 2.24}$$

Où $Q_m = \frac{m(\text{gel})}{m(\text{polymère})}$ et le volume spécifique de l'eau $v_{spé}^{eau}$ est pris égal à $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

La masse molaire des chaînes élastiquement actives M_x est quant à elle calculée à partir des propriétés mécaniques des gels, déterminées par rhéologie sur l'état de préparation, en utilisant l'équation suivante :

$$G' = \left(1 - \frac{2}{f}\right) RT \frac{\phi_0}{M_x v_{spé}^{pol}} \quad \text{Eq. 2.25}$$

Enfin, le paramètre de Flory χ_{12} est évalué à partir des mesures expérimentales du gonflement à l'équilibre d'un gel neutre de PAM réticulé avec 0,1 mol% de MBA (Tableau 2) et de l'équation Eq. 2.17 (1.3.1).

Tableau 2. Valeurs expérimentales obtenues sur un gel réticulé chimiquement (0,1 mol%) et utilisées pour la détermination du paramètre d'interaction de Flory χ_{12} .

$Q_{m,0}$	G' (Pa)	$Q_{m,eq}$
13,3	2417	43

La valeur obtenue ($\chi_{12} = 0,4665$) est ensuite utilisée pour l'ensemble des prédictions de gonflement à l'équilibre pour un gel supramoléculaire donné dans des conditions particulières grâce à la résolution graphique de l'équation Eq. 2.23 (partie 1.3.2.2). Cette valeur du paramètre de Flory est cohérente avec des mesures de la littérature ($\chi_{12} = 0,474$ ¹⁶, $\chi_{12} = 0,48$ ^{16,20}). Elle indique que l'eau est un bon solvant pour le PAM ce qui est confirmé par le coefficient de Mark-Houwink a mesuré sur des chaînes de polyacrylamide dans l'eau à 25 °C ($a = 0,755$)⁷¹.

3.5. Evolution du module élastique en fonction du gonflement

3.5.1. Matériel et méthode

Le module élastique des gels est étudié en fonction de leur état de gonflement pour des réseaux réticulés de façon chimique ou supramoléculaire. Pour cela, plusieurs disques d'hydrogel issus d'une même synthèse sont pesés avant d'être immergés dans l'eau pure à 25 °C. Au bout d'une certaine durée de gonflement qui varie d'un disque à l'autre, les gels sont retirés de leur solution, pesés et caractérisés par un balayage en déformation ($f = 1 \text{ Hz}$, $\gamma = 0,1 \text{ \%} - 2 \text{ \%}$) en l'absence d'huile. Un séchage à 60 °C donne alors accès à la masse de polymère contenue dans chaque échantillon et donc au

gonflement massif du gel au moment de sa caractérisation par rhéologie. Le gonflement volumique est finalement calculé en utilisant l'équation Eq. 2.24 (partie 3.4).

3.5.2. Résultats

L'évolution du module élastique d'un gel, G' , en fonction de son état de gonflement est étudié pour différents taux de réticulation dans le cas d'un gel chimique et d'un gel supramoléculaire. Les résultats sont présentés sur la Figure 17.

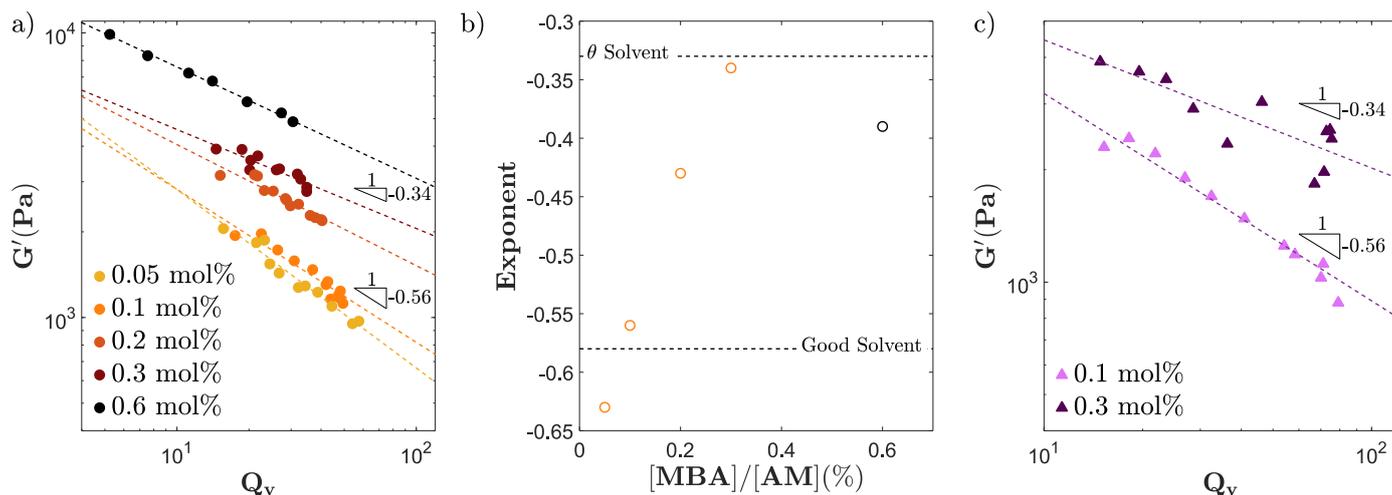


Figure 17. Evolution du module élastique d'hydrogels réticulés chimiquement (a) ou physiquement (c) à $f = 1$ Hz et $\gamma = 1$ % en fonction de leur gonflement volumique. Les résultats sont ajustés par une loi de puissance symbolisée par la ligne en pointillé et les exposants obtenus pour le gel chimique sont tracés en fonction du taux de réticulation (b).

Pour les deux types de réticulant (Figure 17 (a) et (c)) et quel que soit le taux de réticulation, le module élastique décroît avec le gonflement du gel. Ceci est expliqué par le fait que, lorsque le gel gonfle, les chaînes de polymère s'étirent réduisant ainsi le nombre de conformations accessibles par chaque chaîne et par conséquent l'entropie des chaînes. Pour les deux types de réticulation, cette décroissance suit une loi de puissance.

Dans le cas du gel chimique, les Figure 17 (a) et (b) indiquent que l'exposant de cette décroissance augmente progressivement avec le taux de réticulation couvrant ainsi une gamme de -0,63 à -0,34. Selon Colby et Rubinstein, pour un gel neutre dont la concentration en polymère dans l'état de préparation est inférieure à ϕ^{**} (limite du régime concentré), le module de cisaillement varie en fonction de la fraction volumique en polymère de façon différente selon la qualité du solvant⁵⁰ :

- En bon solvant : $G(\phi) \sim \frac{kT}{Nb^3} \phi_0^{5/12} \phi^{7/12}$
- En solvant theta : $G(\phi) \sim \frac{kT}{Nb^3} \phi_0^{2/3} \phi^{1/3}$

Nous observons donc que les gels chimiques réticulés à 0,3 mol% et 0,1 mol% présentent l'exposant caractéristique d'un solvant theta et d'un bon solvant, respectivement.

Des études de suivi du module de cisaillement en fonction de l'état de gonflement d'un gel chimique ont été reportées dans la littérature. Le module de cisaillement est alors mesuré au cours du dégonflement de gels de polyacrylamide à différentes concentrations initiales en polymère et réticulés avec des quantités variables de MBA. Nous pouvons citer les travaux de Mallam *et al.* qui ont observé une évolution du module avec la concentration en polymère en puissance 1/3 pour un taux de réticulation variant de 0,6 mol% à presque 3 mol% et une concentration initiale en polymère de 8 wt%⁷². Pour comparaison avec nos expériences, les résultats que les auteurs ont obtenus pour un taux de réticulation de 0,6 mol% sont reportés en noir sur la Figure 17 (a). Geissler *et al.* ont également obtenu une loi puissance 1/3 en travaillant à différentes concentrations initiales en polymère (de 2 wt% à 10 wt%) et un taux de réticulation de 0,6 mol%⁷³. Enfin, Zhang *et al.* ont observé un changement d'exposant de 0,33 à 2,3 en explorant des états de gonflement faibles où la concentration en polymère est supérieure à 13 wt%⁷⁴. Ils attribuent ce changement à l'hétérogénéité de la réticulation du gel, à savoir la coexistence des zones densément et faiblement réticulées. Pour des faibles taux de gonflement (forte concentration en polymère), les zones densément réticulées se rapprochent fortement. L'interaction répulsive due à la non-pénétration de ces éléments est à l'origine d'une résistance mécanique qui augmente le module apparent du matériau. Cet effet prédomine à faible taux de gonflement. Pour des gonflements importants (faible concentration en polymère), le module mécanique du gel est dominé par l'effet du gonflement sur les zones faiblement réticulées qui s'étirent. Cependant, pour des concentrations en polymères inférieures à 13 wt%, l'exposant reste égal à 1/3 quel que soit le taux de réticulation utilisé.

Ainsi, les auteurs ayant travaillé avec un réseau de polyacrylamide réticulé chimiquement observent une variation du module de cisaillement avec la fraction en polymère suivant une loi puissance 1/3, indépendante du taux de réticulation lorsque ce taux est supérieur ou égal à 0,6 mol%. Il semblerait que nos résultats explorent un nouveau régime à faible taux de réticulation où a lieu une transition de comportement de bon solvant à solvant theta. Une telle transition peut être obtenue en fonction de la concentration en polymère et plus particulièrement au passage de ϕ^{**} , dans le cas d'un solvant étant un bon solvant pour le polymère. Dans le régime concentré ($\phi > \phi^{**}$), les interactions de volume exclu sont écartées par les chaînes qui se recouvrent. Les chaînes sont alors dans une conformation idéale (solvant theta). En revanche, la chaîne en régime semi-diluée ($\phi < \phi^{**}$) est soumise aux interactions de volume exclu qui tendent à gonfler la chaîne. Cette dernière est alors dans une conformation bon solvant. Or, dans notre cas la concentration initiale en polymère est inchangée,

seul le taux de réticulation est modifié. A ce stade, nous pourrions alors émettre l'hypothèse que la transition de qualité de solvant observée serait causée par une augmentation de la concentration locale en chaîne de polymère due à la densification de la réticulation. La concentration pourrait localement dépasser la concentration critique ϕ^{**} et induire un comportement local de chaîne idéale qui se répercute sur le gonflement global du gel.

De même, ceci pourrait expliquer pourquoi, à des taux de réticulation supérieurs à 0,6 mol% et à de faible concentration en polymère, le module élastique d'un gel de polyacrylamide suit une loi de puissance représentative du solvant theta. D'autant plus que l'eau est un bon solvant du polyacrylamide à 25 °C avec un coefficient de Mark-Houwink a égal à 0,755⁷¹.

Dans le cas des gels supramoléculaires, la Figure 17 (c) indique que les échantillons gonflent plus que le gel chimique mais qu'ils suivent le même type de comportement avec une transition d'une loi puissance -0,56 à -1/3 lorsque nous augmentons le taux de réticulation. Or, si la théorie du gonflement des gels polyélectrolytes développée par Rubinstein *et al.* prévoit $G' \sim kT\phi^{1/3}$ en solvant theta et pour des gonflements importants⁷⁵, elle ne prévoit pas l'exposant 7/12 en eau pure. Au vu du faible taux d'ionisation de nos réseaux supramoléculaires (0,5 % pour le gel réticulé à 0,3 mol%), nous pouvons penser que l'effet polyélectrolyte du gel n'est pas assez important pour avoir un effet sur les propriétés mécaniques du gel. En effet, notre gel ne présente qu'une variation d'un facteur 2 du gonflement à l'équilibre avec la concentration en sel (Figure 10 (c)) alors que ce facteur peut atteindre 25 pour des gels de polyacrylamide-co-[(methacrylamido)propyl]triméthylammonium chloride (MAPTAC) contenant 5 % de monomères chargés¹⁹. Il semblerait donc que la différence en termes de gonflement ne soit pas assez importante pour induire un effet sur les propriétés rhéologiques des gels. Cependant, ce type de comportement se retrouve dans la littérature avec notamment les expériences menées par Nisato *et al.* sur des gels d'acide acrylique réticulé par du MBA⁷⁶ et dont les résultats sont présentés en Figure 18.

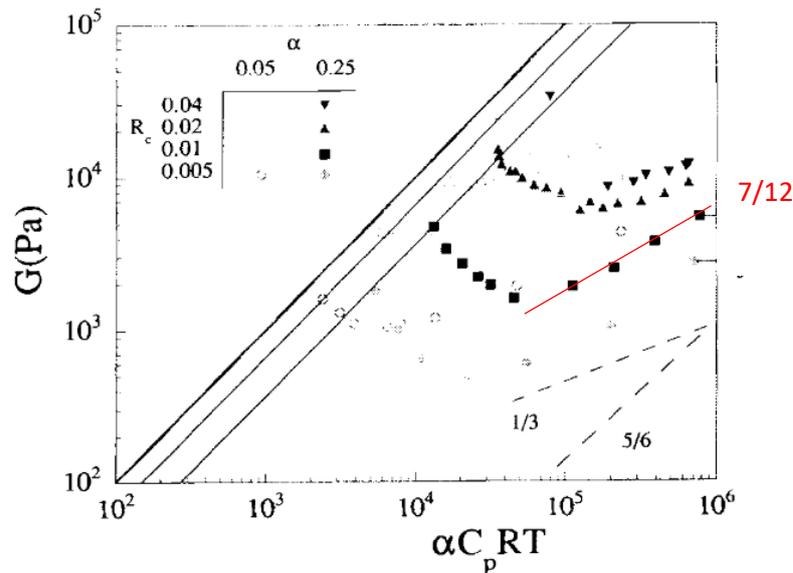


Figure 18. Module élastique d'un gel polyélectrolyte de polyacide acrylique (7 wt% de polymère) en fonction du gonflement en eau pure pour différents taux d'ionisation α et différents taux de réticulation R_c à 20 °C. D'après Nisato *et al.*⁷⁶

Les auteurs mesurent le module de cisaillement par une expérience de compression uniaxiale au cours du gonflement du gel. Ils observent également une variation de ce module comme une loi de puissance de la concentration en polymère et dont l'exposant décroît avec le taux de réticulation. Pour les taux de réticulation les plus élevés, l'exposant atteint la valeur de 1/3 qui est expliquée par la théorie de Rubinstein *et al.*⁷⁵ pour des gels polyélectrolytes fortement gonflés par un solvant theta (la température theta de l'acide polyacrylique est estimée à 15 °C et les expériences sont réalisées à 20 °C⁷⁶). Pour le gel réticulé à 0,1 mol%, il est possible d'ajuster les points avec une loi du type $\alpha\phi^{7/12}$ comme tracée en rouge sur la Figure 18. Il semblerait donc que la variation de la qualité du solvant en fonction du taux de réticulation soit observée sur un système polyélectrolyte à des taux d'ionisation plus élevés, i.e. où le comportement polyélectrolyte du gel est confirmé. Il se pourrait alors que ce comportement soit spécifique à chaque système de gel qu'il soit neutre ou chargé et qu'il apparaisse à de faibles taux de réticulation.

4. Mise en relation des différentes expériences sur les gels chimiques et supramoléculaires

Les gels chimiques et supramoléculaires ont été tous deux caractérisés du point de vue des propriétés mécaniques grâce à la rhéologie et du point de vue de la structure grâce à la diffusion dynamique de la lumière et la RMN DQ. Nous souhaitons dans cette discussion, aux regards des techniques utilisées, construire une représentation de la structure de ces gels qui nous permette d'expliquer les propriétés rhéologiques observées.

4.1. Gel chimique

Dans le cas d'un gel chimique d'acrylamide réticulé à l'aide du MBA, la littérature nous renseigne sur la coexistence dans le réseau de zones densément et faiblement réticulées^{54,56,64-66} (Figure 19). La taille de ces zones densément réticulées, aussi appelées « clusters », est évaluée à quelques nanomètres⁵⁶ ce qui est inférieur aux échelles explorées par la diffusion de la lumière ($\sim 40 \text{ nm} - 200 \text{ nm}$).

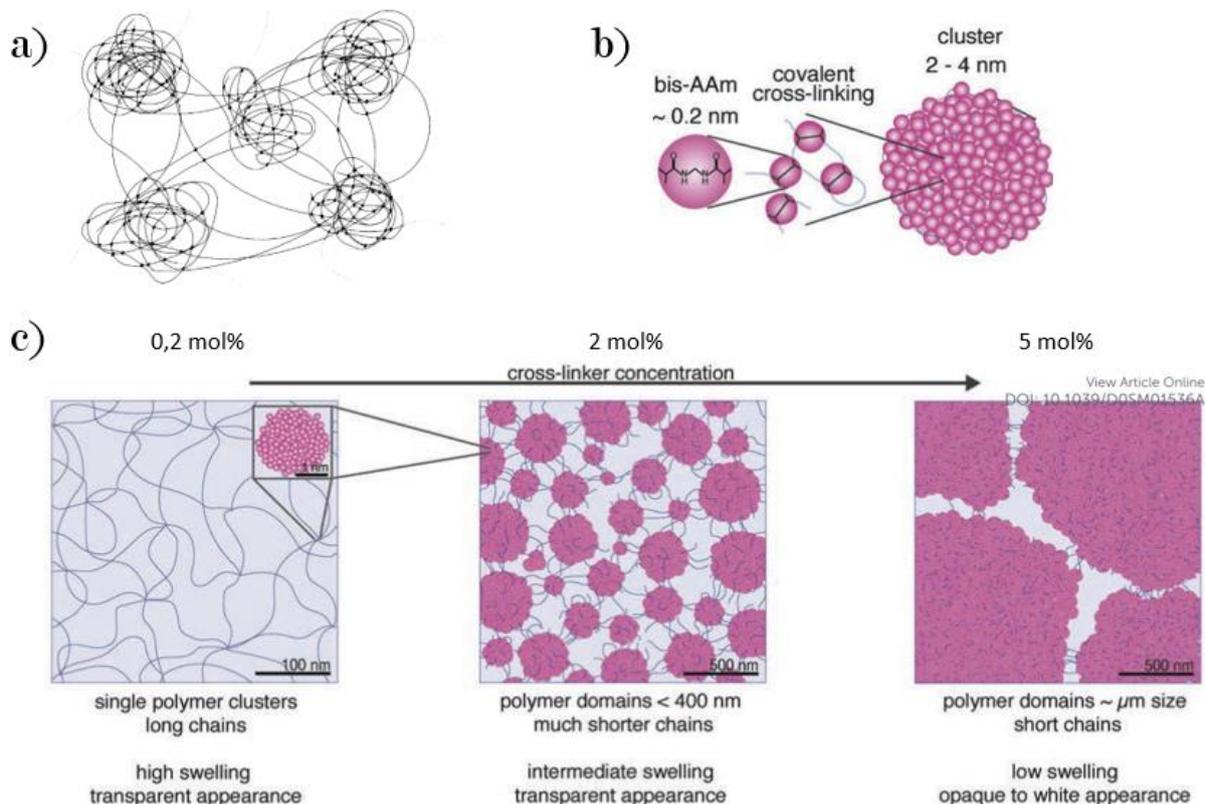


Figure 19. Représentation de la structure d'un gel chimique de polyacrylamide formé par copolymérisation. (a) D'après Naghash et al.⁶⁴ (b) Clusters denses en point de réticulation. (c) Evolution de la structure globale du gel où les clusters présentés en (b) jouent le rôle de points de réticulation effectifs en fonction de la concentration en réticulant. D'après Gombert et al.⁵⁶

Ainsi, la diffusion de la lumière ne va pouvoir sonder le matériau qu'à grande échelle, i.e. à la distance inter-clusters (Figure 20). A l'inverse, la RMN DQ sonde l'ensemble des protons du polymère présent dans le réseau (à toutes les échelles). En se basant sur la présence de ces zones plus ou moins réticulées dans le gel chimique, nous pouvons émettre l'hypothèse que les zones densément réticulées rassemblent plus de chaînes de polymère et par conséquent plus de protons que les zones plus faiblement réticulées. De cette façon, les distributions de masse de chaînes élastiquement actives mesurées par RMN DQ seraient pondérées par la composition des clusters de réticulation. Cependant, du fait que la RMN DQ sonde tous les protons du polymère, la proportion de polymère engagé dans les chaînes élastiquement actives, f_{ECC} , sera mesurée sur l'ensemble de l'échantillon et non uniquement au sein des clusters.

Aux regards de nos résultats, la RMN DQ nous indique qu'à un taux de réticulation de 0,1 mol% les zones densément réticulées sont composées d'une population de chaînes assez polydisperse en masse (Figure 8 (c)). L'évaluation de la fraction de protons participant aux chaînes élastiquement actives, f_{EEC} , montre qu'une grande partie du polymère est présent sous forme de défauts, chaînes pendantes ou extractibles, qui peuvent être situés au sein des clusters de réticulation ou le long des chaînes reliant les clusters. La DLS permet de mesurer une longueur de corrélation ξ qui est reliée à la taille de la zone sur laquelle les chaînes de polymère peuvent fluctuer avec le mouvement Brownien. Cette longueur de corrélation est donc reliée directement à la taille des chaînes de polymère entre deux contraintes topologiques, à savoir des enchevêtrements ou des zones densément réticulées (points de réticulation effectifs). Cette taille de chaînes est représentée par $M_{X,large}$ sur la Figure 20. Enfin, la rhéologie mesure le module élastique du gel qui est proportionnel à la concentration en chaînes élastiquement actives dans le réseau, ν_{eff} . Cependant, toujours selon la littérature, chaque cluster joue comme un unique point de réticulation élastiquement actif^{54,56,64-66}. De cette façon, les mesures rhéologiques ne sondent finalement que les chaînes de polymère entre deux contraintes topologiques, telles que des clusters ou des enchevêtrements, et n'est pas sensible à la structure interne des clusters. Le module élastique mesuré par rhéologie reflète donc le comportement du gel à la même échelle que la DLS.

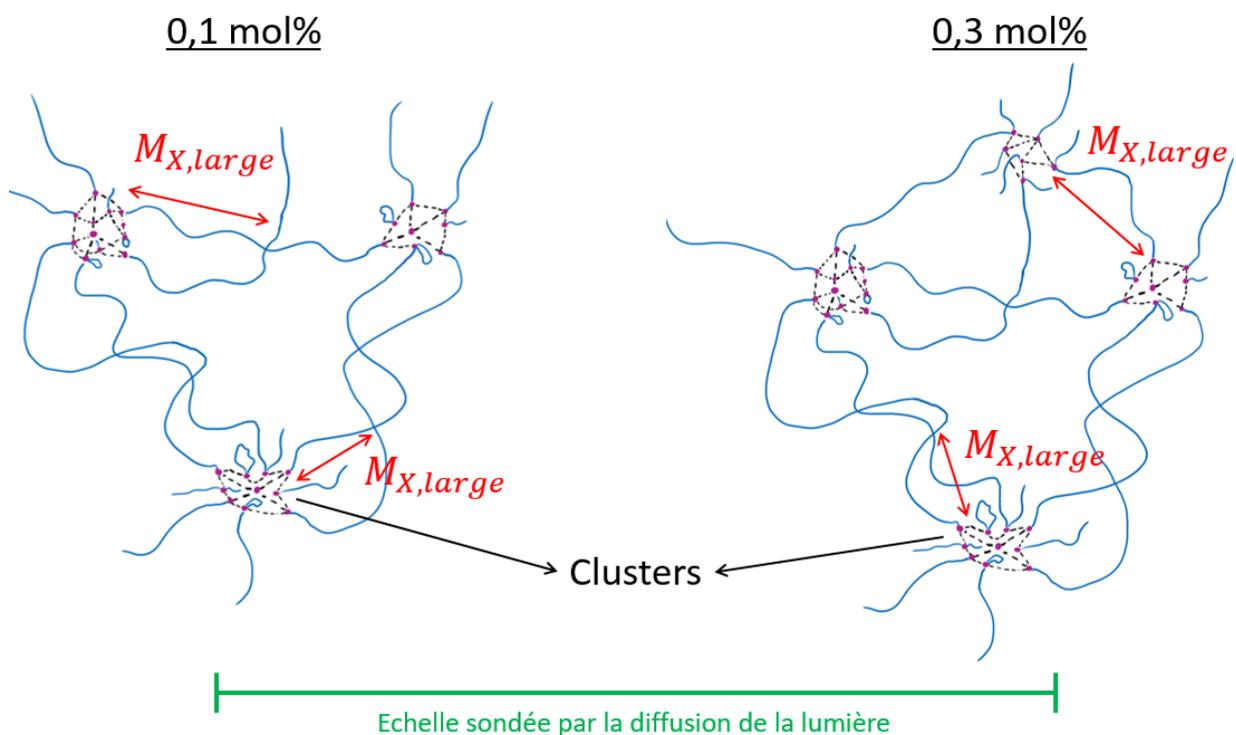


Figure 20. Représentation schématique d'un gel chimique réticulé à 0,1 mol% (gauche) ou 0,3 mol% (droite). Les clusters de réticulation sont reliés par des chaînes de polymère qui sont enchevêtrées ou non. La masse molaire $M_{X,large}$ correspond à la masse d'une chaîne entre deux contraintes topologiques à l'échelle inter-cluster (cluster ou enchevêtrement).

Lorsque le taux de réticulation augmente à 0,3 mol%, la distribution de masses de chaînes mesurées par la RMN DQ reste identique (Figure 8 (c)). Ceci nous indique que la composition des clusters est similaire à celle du gel réticulé à 0,1 mol%. De même, la valeur de la longueur ξ déterminée par DLS reste inchangée ce qui signifie que les chaînes de polymère entre deux contraintes topologiques à grande échelle, $M_{X,large}$, fluctuent de manière similaire avec le taux de réticulation (Tableau 1). Parallèlement à ces similarités en fonction du taux de réticulation observées par DLS et RMN DQ, le module élastique des gels chimiques mesuré par rhéologie augmente avec le taux de réticulation (Figure 7). Cet accroissement du module s'explique par l'augmentation de la fraction de polymère dans les chaînes élastiquement actives, f_{EEC} , mesurée en RMN DQ (Figure 8 (d)). En effet, cette plus grande quantité de polymère élastiquement actif peut permettre la création de nouveaux clusters ayant la même distribution de masse de polymère comme l'indique la RMN DQ (auto-similarité). Cela induit la création de nouvelles chaînes de polymères reliant les clusters entre eux (Figure 20). Cette hypothèse permet d'augmenter la concentration en chaînes élastiquement actives à l'échelle mesurée par la rhéologie et par conséquent le module élastique.

4.2. Gel supramoléculaire

Cette compréhension de la structure du gel chimique et de son évolution avec le taux de réticulation nous permet de suggérer une représentation de la structure du gel supramoléculaire. Notons tout d'abord qu'à notre connaissance, il s'agit de la première étude qui compare la structure de deux gels, chimique et physique, en fonction du taux de réticulation. Le réticulant supramoléculaire à base de terpyridine a été synthétisé de sorte à pouvoir être comparé avec le MBA. C'est pour cette raison que le réticulant supramoléculaire est à base de monomères d'acrylamide. Du fait de la nature chimique du réticulant, nous faisons l'hypothèse que le gel supramoléculaire présente une architecture similaire à celle d'un gel chimique, à savoir la coexistence de zones densément et faiblement réticulées. Nous reviendrons sur cette hypothèse à la fin de cette partie.

A un taux de réticulation de 0,1 mol%, la RMN DQ indique que la distribution de masse entre deux points de réticulation au sein des zones densément réticulées est plus large et possède une valeur moyenne plus élevée que pour le gel chimique au même taux de réticulation (Figure 8 (c)). Une hypothèse appuyant l'étroite distribution de masse de chaînes observée en RMN DQ pourrait avoir comme origine la charge portée par le réticulant supramoléculaire. En effet, cette dernière permettrait une répulsion électrostatique qui induirait une distance de corrélation à l'intérieur des clusters plus homogène pour le gel supramoléculaire que pour le gel chimique. D'autre part, la fraction de polymère participant au réseau élastiquement actif est également plus importante (Figure 8 (d)). A plus grande échelle, la longueur de corrélation ξ déterminée par DLS (Tableau 1) et le module élastique mesuré par

rhéologie sont identiques pour les gels chimiques et supramoléculaires réticulés à 0,1 mol% (Figure 7). En conséquence, la masse moyenne des chaînes entre contraintes topologiques $M_{X,large}$ est similaire pour les deux gels (même ξ). Nous concluons également que les deux gels ont des concentrations identiques de chaînes élastiquement actives à l'échelle inter-cluster. En combinant ces résultats, nous déduisons que le gel supramoléculaire réticulé à 0,1 mol% présente le même nombre de chaînes inter-clusters élastiquement actives (enchevêtrements ou clusters) que le gel chimique. Nous pouvons proposer la représentation présentée en Figure 21.

De la même façon, nous suggérons que le surplus de polymère élastiquement actif en comparaison du gel chimique mesuré par RMN DQ se situe à l'intérieur des clusters. La taille des zones densément réticulées serait par conséquent plus grandes que celles du gel chimique en raison de la présence d'un plus grand nombre de chaînes et/ou de la plus grande masse de chaîne entre deux points de réticulation dans les clusters.

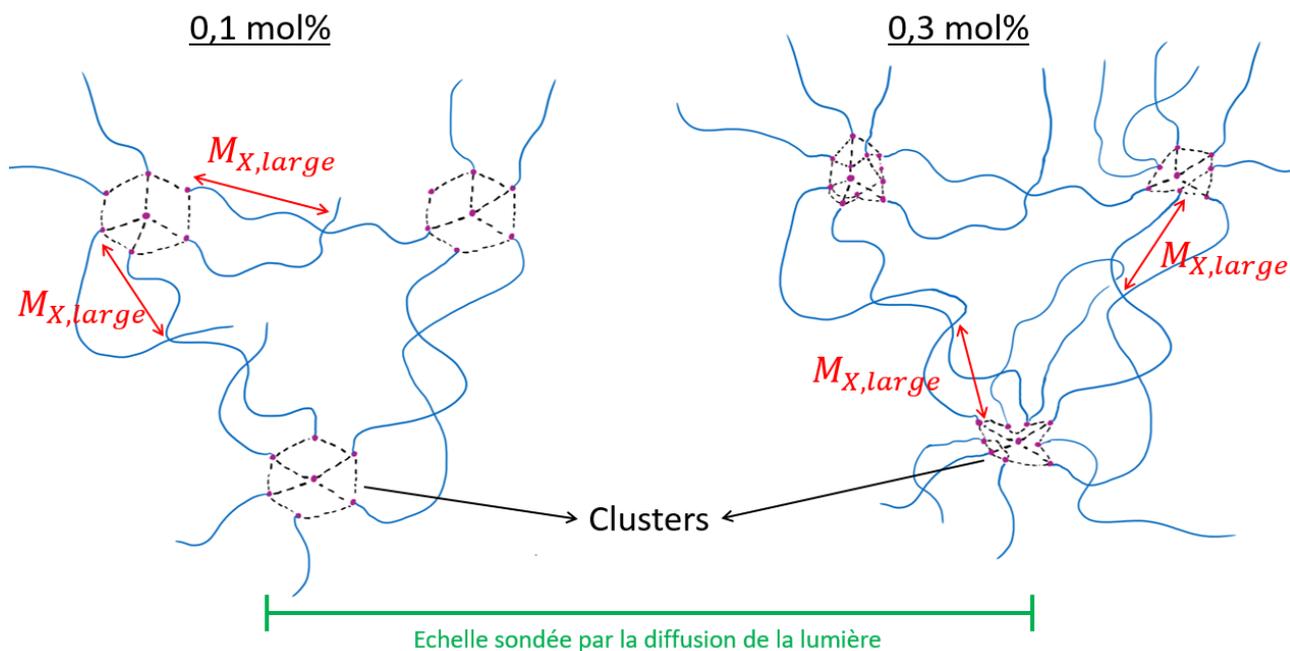


Figure 21. Représentation schématique d'un gel supramoléculaire réticulé à 0,1 mol% (gauche) ou 0,3 mol% (droite). Dans le cas du gel réticulé à 0,3 mol% différents scénarios sont possibles. Nous ne représentons qu'une proposition basée sur la création de nouvelles chaînes élastiquement actives connectant les clusters entre eux. Les clusters de réticulation sont reliés par des chaînes de polymère qui sont enchevêtrées ou non. La masse molaire $M_{X,large}$ correspond à la masse d'une chaîne entre deux contraintes topologiques à l'échelle inter-cluster (cluster ou enchevêtrement).

Dans le gel supramoléculaire, lorsque le taux de réticulation augmente, la distribution de taille de chaînes au sein des clusters mesurée par RMN DQ s'élargit et se déplace vers les plus petites masses (Figure 8 (c)). Pour un taux de réticulation de 0,3 mol%, elle est identique à celle du gel chimique, comme représenté sur la Figure 21. De plus, la fraction de chaînes élastiquement actives est plus grande que pour les gels supramoléculaires et chimiques réticulés à 0,1 et 0,3 mol% respectivement

(Figure 8 (d)). Les hypothèses qui nous permettraient d'expliquer où se situe ce surplus de polymère dans les chaînes élastiquement actives sont les suivantes :

- L'augmentation de la taille des clusters,
- La création de nouveaux clusters,
- La création de nouvelles chaînes élastiquement actives connectant les clusters entre eux (augmentation de la fonctionnalité des clusters),
- L'augmentation de la masse des chaînes entre les clusters.

Afin de valider ou d'invalider certaines de ces propositions, nous pouvons utiliser les mesures à l'échelle des chaînes entre clusters. Malheureusement, les fluctuations de concentration de chaînes dans le réseau supramoléculaire et par conséquent la masse de chaînes entre contraintes topologiques à l'échelle inter-cluster $M_{X,large}$ ne peuvent pas être mesurées par DLS du fait de la trop forte absorbance du gel à la longueur d'onde du laser. Du point de vue de la rhéologie, le module élastique du gel supramoléculaire augmente avec le taux de réticulation ce qui souligne une plus forte concentration en chaînes élastiquement actives à l'échelle inter-cluster (Figure 7). Cette observation permet alors d'invalider la première proposition puisqu'une augmentation seule de la taille des clusters ne permettrait pas d'augmenter la quantité de polymère dans les chaînes élastiquement actives à l'échelle inter-cluster.

Avec les mesures dont nous disposons actuellement, il est difficile de discriminer davantage les différentes propositions décrites ci-dessus pour expliquer l'effet du taux de réticulation sur la structure de notre gel supramoléculaire.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons revenir à notre hypothèse postulée sur la structure des gels supramoléculaires sous forme de zones densément et faiblement réticulées. Si celle-ci n'était pas vérifiée, le gel supramoléculaire à 0,3 mol% serait entièrement constitué de chaînes élastiquement actives de la même taille que celles existant au sein des clusters du gel chimique. Comme la fraction f_{EEC} est plus grande pour le gel supramoléculaire, ce dernier compterait une plus grande quantité de ces chaînes de petites masses molaires par rapport au gel chimique. Le module élastique du gel supramoléculaire à 0,3 mol% devrait donc être plus grand que celui du gel chimique au même taux de réticulation. Ceci n'est pas le cas puisque les deux gels réticulés à 0,3 mol % présentent des valeurs identiques du module élastique. L'existence des clusters dans le gel supramoléculaire semble donc validée.

Afin d'étudier plus précisément la structure des gels supramoléculaires, nous pourrions envisager des expériences de diffusion du rayonnement (diffusion des neutrons aux petits angles, SANS) qui nous

permettraient de sonder nos gels à des échelles plus petites permettant ainsi d'estimer la taille des clusters dans chacun des deux types de gels.

Dans ce manuscrit (Chapitre 3), nous pourrions néanmoins affiner notre étude des relations structure-propriétés de nos gels en exploitant la possibilité de cliver les points de réticulation supramoléculaires et ainsi de transformer notre gel en une solution de polymère. L'analyse de la composition des chaînes et de leur taille permettra d'apporter des informations supplémentaires sur la structure des gels et leurs propriétés.

Conclusion

Nous avons mis au point un réticulant supramoléculaire basé sur un complexe de coordination entre un cation de Fe(II) et deux terpyridines. La nature du réticulant assure sa solubilité dans l'eau ce qui permet de synthétiser des hydrogels supramoléculaires en une seule étape directement dans l'eau. La comparaison des propriétés des hydrogels ainsi synthétisés avec celles d'un gel réticulé de façon covalente avec du MBA montre des similitudes. Les deux gels présentent des propriétés rhéologiques proches dans le domaine linéaire et une structure similaire avec la présence de zones densément et faiblement réticulées. Si les structures des deux gels sont similaires à l'échelle de taille étudiée par la diffusion de la lumière et donc à l'échelle inter-cluster, l'utilisation de la mesure de la montée des cohérences à deux quanta (RMN DQ) a révélé une différence de structure à l'intérieur des zones densément réticulées. La distribution de masse de chaîne entre deux contraintes n'est pas la même pour les deux gels. La présence de charges sur le réticulant supramoléculaire pourrait être à l'origine de ces différences de structure du réseau à l'échelle des zones densément réticulées. Elle est en tout cas responsable du comportement polyélectrolyte des gels supramoléculaires. Mais l'écart de gonflement observé par rapport au gel chimique neutre semble trop faible pour induire une différence de comportement rhéologique mesuré sur gel gonflé.

Les similitudes observées en rhéologie entre les gels chimiques et supramoléculaires sont notamment dues à la grande stabilité cinétique et thermodynamique du réticulant supramoléculaire. Cette grande stabilité est essentielle pour la voie de synthèse des hydrogels que nous proposons puisqu'elle assure la stabilité du réticulant sur le temps de la polymérisation et même au-delà. La liaison supramoléculaire se comporte alors comme une liaison covalente sur les échelles de temps mesurées en rhéologie et en diffusion dynamique de la lumière. De cette façon, le gel supramoléculaire se comporte comme un gel chimique du point de vue de la dynamique : les chaînes du réseau élastiquement actif n'ont pas la capacité de s'écouler. Cependant, l'intérêt de la liaison non-covalente reste entier puisque la dynamique des liaisons supramoléculaires peut être activée via l'application d'un stimulus extérieur.

Références

1. Shibayama, M. Universality and specificity of polymer gels viewed by scattering methods. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 1799–1819 (2006).
2. Seiffert, S. Origin of nanostructural inhomogeneity in polymer-network gels. *Polym. Chem.* **8**, 4472–4487 (2017).
3. Pusey, P. N. & Van Meegen, W. Dynamic light scattering by non-ergodic media. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **157**, 705–741 (1989).
4. Shibayama, M. & Norisuye, T. Gel formation analyses by dynamic light scattering. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 641–659 (2002).
5. Joosten, J. G. H., Geladé, E. T. F. & Pusey, P. N. Dynamic light scattering by nonergodic media: Brownian particles trapped in polyacrylamide gels. *Phys. Rev. A* **42**, 2161–2175 (1990).
6. Fang, L. & Brown, W. Dynamic light scattering by permanent gels: Partial heterodyne and nonergodic medium methods for data evaluation. *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **76**, 99–101 (1993).
7. Saalwächter, K. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **51**, 1–35 (2007).
8. Saalwächter, K. Multiple-quantum NMR studies of anisotropic polymer chain dynamics. *Mod. Magn. Reson.* 755–781 (2018).
9. Zou, X., Kui, X., Zhang, R., Zhang, Y., Wang, X., Wu, Q., Chen, T. & Sun, P. Viscoelasticity and Structures in Chemically and Physically Dual-Cross-Linked Hydrogels: Insights from Rheology and Proton Multiple-Quantum NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **50**, 9340–9352 (2017).
10. Saalwächter, K. & Seiffert, S. Dynamics-based assessment of nanoscopic polymer-network mesh structures and their defects. *Soft Matter* **14**, 1976–1991 (2018).
11. Ahmadi, M., Löser, L., Fischer, K., Saalwächter, K. & Seiffert, S. Connectivity Defects and Collective Assemblies in Model Metallo-Supramolecular Dual-Network Hydrogels. *Macromol. Chem. Phys.* **221**, (2020).
12. Valentín, J. L., López, D., Hernández, R., Mijangos, C. & Saalwächter, K. Structure of polyvinyl alcohol cryo-hydrogels as studied by proton low-field NMR spectroscopy. *Macromolecules* **42**, 263–272 (2009).
13. Lange, F., Schwenke, K., Kurakazu, M., Akagi, Y., Chung, U. Il, Lang, M., Sommer, J. U., Sakai, T. & Saalwächter, K. Connectivity and structural defects in model hydrogels: A combined proton NMR and Monte Carlo simulation study. *Macromolecules* **44**, 9666–9674 (2011).
14. Höpfner, J., Guthausen, G., Saalwächter, K. & Wilhelm, M. Network structure and inhomogeneities of model and commercial polyelectrolyte hydrogels as investigated by low-field proton NMR techniques. *Macromolecules* **47**, 4251–4265 (2014).
15. Chassé, W., Valentín, J. L., Genesky, G. D., Cohen, C. & Saalwächter, K. Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum NMR of elastomers. *J. Chem. Phys.* **134**, (2011).
16. Baselga, J., Hernández-Fuentes, I., Masegosa, R. M. & Llorente, M. A. Effect of crosslinker on swelling and thermodynamic properties of polyacrylamide gels. *Polym. J.* **21**, 467–474 (1989).

17. Hackelbusch, S., Rossow, T., Becker, H. & Seiffert, S. Multiresponsive polymer hydrogels by orthogonal supramolecular chain cross-linking. *Macromolecules* **47**, 4028–4036 (2014).
18. James, H. M. & Guth, E. Theory of the increase in rigidity of rubber during cure. *J. Chem. Phys.* **15**, 669–683 (1947).
19. Hooper, H. H., Baker, J. P., Blanch, H. W. & Prausnitz, J. M. Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels. *Macromolecules* **23**, 1096–1104 (1990).
20. Baker, J. P., Hong, L. H., Blanch, H. W. & Prausnitz, J. M. Effect of Initial Total Monomer Concentration on the Swelling Behavior of Cationic Acrylamide-Based Hydrogels. *Macromolecules* **27**, 1446–1454 (1994).
21. Rička, J. & Tanaka, T. Swelling of Ionic Gels: Quantitative Performance of the Donnan Theory. *Macromolecules* **17**, 2916–2921 (1984).
22. Caló, E. & Khutoryanskiy, V. V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65**, 252–267 (2015).
23. Rudzinski, W. E., Dave, A. M., Vaishnav, U. H., Kumbar, S. G., Kulkarni, A. R. & Aminabhavi, T. M. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Des. Monomers Polym.* **5**, 39–65 (2002).
24. Hoare, T. R. & Kohane, D. S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer* **49**, 1993–2007 (2008).
25. Appel, E. A., del Barrio, J., Loh, X. J. & Scherman, O. A. Supramolecular polymeric hydrogels. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6195–6214 (2012).
26. Constable, E. C. The coordination chemistry of 2,2':6',2''-terpyridine and higher oligopyridines. *Adv. Inorg. Chem.* **30**, 69–121 (1986).
27. Chen, P., Li, Q., Grindy, S. & Holten-Andersen, N. White-Light-Emitting Lanthanide Metallogels with Tunable Luminescence and Reversible Stimuli-Responsive Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11590–11593 (2015).
28. Andres, P. R., Hofmeier, H. & Schubert, U. S. Complexation parameters of terpyridine-metal complexes. in *ACS Symposium Series* vol. 928 141–156 (American Chemical Society, 2006).
29. Hogg, R. & Wilkins, R. G. 57. Exchange studies of certain chelate compounds of the transitional metals. Part VIII. 2,2',2''-terpyridine complexes. *J. Chem. Soc.* 341–350 (1962).
30. Potts, K. T. & Usifer, D. A. Polymers and Polymer-Metal Complexes Containing Pendent 2,2':6',2''-Terpyridinyl Ligands. *Macromolecules* **21**, 1985–1991 (1988).
31. Hanabusa, K., Nakamura, A., Koyama, T. & Shirai, H. Synthesis, polymerization, copolymerization, and transition-metal coordination of 4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)styrene and its polymers and copolymers. *Die Makromol. Chemie* **193**, 1309–1319 (1992).
32. Shunmugam, R., Gabriel, G. J., Aamer, K. A. & Tew, G. N. Metal-ligand-containing polymers: Terpyridine as the supramolecular unit. *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 784–793 (2010).
33. Lohmeijer, B. G. G. & Schubert, U. S. Playing LEGO with macromolecules: Design, synthesis, and self-organization with metal complexes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **41**, 1413–1427 (2003).
34. Calzia, K. J. & Tew, G. N. Methacrylate polymers containing metal binding ligands for use in supramolecular materials: Random copolymers containing terpyridines. *Macromolecules* **35**, 6090–6093 (2002).

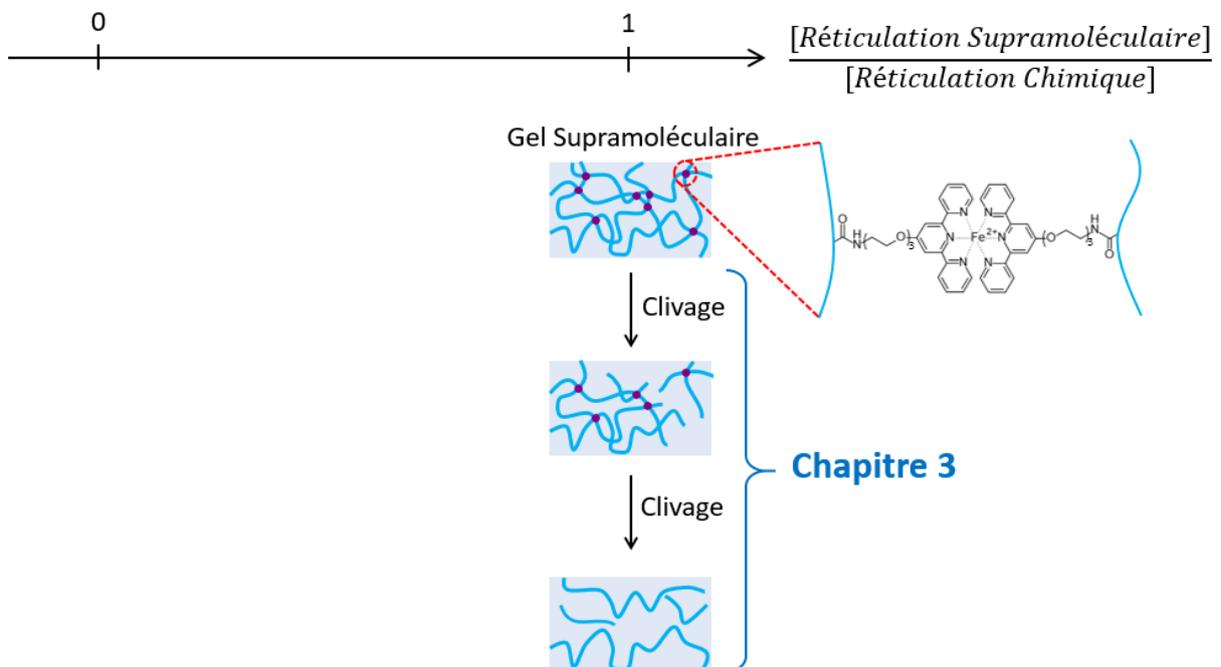
35. Hofmeier, H. & Schubert, U. S. Supramolecular branching and crosslinking of terpyridine-modified copolymers: Complexation and decomplexation studies in diluted solution. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1391–1397 (2003).
36. Zhang, X., Yin, Y., Yan, J., Li, W. & Zhang, A. Thermo- and redox-responsive dendronized polymer hydrogels. *Polym. Chem.* **9**, 712–721 (2018).
37. Fadeev, M., Davidson-Rozenfeld, G., Biniuri, Y., Yakobi, R., Cazelles, R., Aleman-Garcia, M. A. & Willner, I. Redox-triggered hydrogels revealing switchable stiffness properties and shape-memory functions. *Polym. Chem.* **9**, 2905–2912 (2018).
38. Brassinne, J., Jochum, F. D., Fustin, C. A. & Gohy, J. F. Revealing the supramolecular nature of side-chain terpyridine-functionalized polymer networks. *Int. J. Mol. Sci.* **16**, 990–1007 (2015).
39. Xu, X., Jerca, F. A., Jerca, V. V. & Hoogenboom, R. Covalent Poly(2-Isopropenyl-2-Oxazoline) Hydrogels with Ultrahigh Mechanical Strength and Toughness through Secondary Terpyridine Metal-Coordination Crosslinks. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–10 (2019).
40. Asoh, T. A., Yoshitake, H., Takano, Y. & Kikuchi, A. Fabrication of self-healable hydrogels through sol-gel transition in metallo-supramolecular aqueous solution by aeration. *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 2534–2539 (2013).
41. Rossow, T. & Seiffert, S. Supramolecular polymer gels with potential model-network structure. *Polym. Chem.* **5**, 3018–3029 (2014).
42. Czarnecki, S., Rossow, T. & Seiffert, S. Hybrid polymer-network hydrogels with tunable mechanical response. *Polymers.* **8**, 1–16 (2016).
43. Zhu, C. N., Bai, T., Wang, H., Bai, W., Ling, J., Sun, J. Z., Huang, F., Wu, Z. L. & Zheng, Q. Single Chromophore-Based White-Light-Emitting Hydrogel with Tunable Fluorescence and Patternability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 39343–39352 (2018).
44. Candau, F., Regalado, E. J. & Selb, J. Scaling Behavior of the Zero Shear Viscosity of Hydrophobically Modified Poly(acrylamide)s. *Macromolecules* **31**, 5550–5552 (1998).
45. Es Sayed, J., Meyer, C., Sanson, N. & Perrin, P. Oxidation-Responsive Emulsions Stabilized by Cleavable Metallo-Supramolecular Cross-Linked Microgels. *ACS Macro Lett.* **9**, 1040–1045 (2020).
46. Baum, J. & Pines, A. NMR Studies of Clustering in Solids. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7447–7454 (1986).
47. Joosten, J. G. H., McCarthy, J. L. & Pusey, P. N. Dynamic and Static Light Scattering by Aqueous Polyacrylamide Gels. *Macromolecules* **24**, 6690–6699 (1991).
48. Wang, R., Both, S. K., Geven, M., Calucci, L., Forte, C., Dijkstra, P. J. & Karperien, M. Kinetically stable metal ligand charge transfer complexes as crosslinks in nanogels/hydrogels: Physical properties and cytotoxicity. *Acta Biomater.* **26**, 136–144 (2015).
49. Schubert, U. S., Hofmeier, H. & Newkome, G. R. *Modern Terpyridine Chemistry. Modern Terpyridine Chemistry* (2006).
50. Rubinstein, M. & Colby, R. H. *Polymer Physics*. (Oxford University Press, 2003).
51. Calvet, D., Wong, J. Y. & Giasson, S. Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: Importance of cross-link density and temperature. *Macromolecules* **37**, 7762–7771 (2004).
52. Adibnia, V. & Hill, R. J. Universal aspects of hydrogel gelation kinetics, percolation and

- viscoelasticity from PA-hydrogel rheology. *J. Rheol.* **60**, 541–548 (2016).
53. Orakdogan, N. & Okay, O. Correlation between crosslinking efficiency and spatial inhomogeneity in poly(acrylamide) hydrogels. *Polym. Bull.* **57**, 631–641 (2006).
 54. Weiss, N. & Silberberg, A. Inhomogeneity of Polyacrylamide Gel Structure From Permeability and Viscoelasticity. *Br Polym J* **9**, 144–150 (1977).
 55. Baselga, J., Llorente, M. A., Nieto, J. L., Hernández-Fuentes, I. & Piérola, I. F. Polyacrylamide networks. sequence distribution of crosslinker. *Eur. Polym. J.* **24**, 161–165 (1988).
 56. Gombert, Y., Roncoroni, F., Sánchez-Ferrer, A. & Spencer, N. D. The hierarchical bulk molecular structure of poly(acrylamide) hydrogels: Beyond the fishing net. *Soft Matter* **16**, 9789–9798 (2020).
 57. Du, C. & Hill, R. J. Linear viscoelasticity of weakly cross-linked hydrogels. *J. Rheol.* **63**, 109–124 (2019).
 58. Seiffert, S. & Sprakel, J. Physical chemistry of supramolecular polymer networks. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 909–930 (2012).
 59. Ozaki, H., Indei, T., Koga, T. & Narita, T. Physical gelation of supramolecular hydrogels cross-linked by metal-ligand interactions: Dynamic light scattering and microrheological studies. *Polymer* **128**, 363–372 (2017).
 60. Henderson, I. M. & Hayward, R. C. Kinetic stabilities of bis-terpyridine complexes with iron(ii) and cobalt(ii) in organic solvent environments. *J. Mater. Chem.* **22**, 21366–21369 (2012).
 61. Yang, H., Ghiassinejad, S., Van Ruymbeke, E. & Fustin, C. A. Tunable Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Based on Dynamic Covalent Bonds and Metal-Ligand Bonds. *Macromolecules* **53**, 6956–6967 (2020).
 62. Zhou, H., Yang, Y., Xu, G., Chen, W., Zhang, W., Wang, Q., Zheng, Z. & Ding, X. Ru(II)(tpy)₂-functionalized hydrogels: Synthesis, reversible responsiveness, and coupling with the belousov-zhabotinsky reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **53**, 2214–2222 (2015).
 63. Bansil, R. & Gupta, M. K. Effect Of Varying Crosslinking Density On Polyacrylamide Gels. *Ferroelectrics* **30**, 63–71 (1980).
 64. Naghash, H. J. & Okay, O. Formation and structure of polyacrylamide gels. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 971–979 (1996).
 65. Baselga, J., Llorente, M. A., Hernández-Fuentes, I. & Piérola, I. F. Polyacrylamide gels. Process of network formation. *Eur. Polym. J.* **25**, 477–480 (1989).
 66. Di Lorenzo, F. & Seiffert, S. Nanostructural heterogeneity in polymer networks and gels. *Polym. Chem.* **6**, 5515–5528 (2015).
 67. de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics. Physics Today* vol. 33 (1979).
 68. McKenna, G. B. & Gaylord, R. J. Relaxation of crosslinked networks: theoretical models and apparent power law behaviour. *Polymer* **29**, 2027–2032 (1988).
 69. Curro, J. G., Pearson, D. S. & Helfand, E. Viscoelasticity of Randomly Cross-Linked Polymer Networks. Relaxation of Dangling Chains. *Macromolecules* **18**, 1157–1162 (1985).
 70. Curro, J. G. & Pincus, P. A Theoretical Basis for Viscoelastic Relaxation of Elastomers in the Long-Time Limit f. *Macromolecules* **16**, 559–562 (1983).

71. Kulicke, W. M., Kniewske, R. & Klein, J. Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide. *Prog. Polym. Sci.* **8**, 373–468 (1982).
72. Mallam, S., Horkay, F., Hecht, A. M. & Geissler, E. Scattering and Swelling Properties of Inhomogeneous Polyacrylamide Gels. *Macromolecules* **22**, 3356–3361 (1989).
73. Geissler, E., Hecht, A. M., Horkay, F. & Zrinyi, M. Compressional Modulus of Swollen Polyacrylamide Networks. *Macromolecules* **21**, 2594–2599 (1988).
74. Zhang, X., Hu, Z. & Li, Y. Rubber elasticity of polyacrylamide gels in high network concentration. *Polymer* **39**, 2783–2788 (1998).
75. Rubinstein, M., Colby, R. H., Dobrynin, A. V. & Joanny, J. F. Elastic modulus and equilibrium swelling of polyelectrolyte gels. *Macromolecules* **29**, 398–406 (1996).
76. Nisato, G., Schosseler, F. & Candau, S. J. Swelling Equilibrium Properties of Partially Charged Gels: The Effect of Salt on the Shear Modulus. *Polym. Gels Networks* **4**, 481–498 (1996).

Chapitre 3 :

Clivage du gel supramoléculaire :
compréhension de la structure des gels
supramoléculaires et du mécanisme de
clivage



Chapitre 3 : Clivage du gel supramoléculaire : compréhension de la structure des gels supramoléculaires et du mécanisme de clivage

Table des matières

Introduction	106
1. Clivage du gel supramoléculaire par oxydation chimique	108
1.1. Matériels et méthodes	108
1.1.1. Produits chimiques	108
1.1.2. Méthodes de clivage partiel et total du gel supramoléculaire	109
1.2. Du clivage total du gel au clivage partiel : compréhension de la structure du gel initial	111
1.2.1. Etude macroscopique du clivage total du gel supramoléculaire	111
1.2.2. Etude par chromatographie d'exclusion stérique du clivage total du gel supramoléculaire	112
1.2.3. Etude du clivage partiel du gel supramoléculaire	117
1.3. Compréhension du mécanisme de clivage par le KPS	126
1.3.1. Expérience préliminaire	126
1.3.2. Etude d'un système modèle	126
1.3.2.1. PEGTpy : synthèse, caractérisation et complexation avec le Fe(II)	127
1.3.2.2. Etude du mécanisme de clivage du complexe par le KPS	129
2. Clivage du gel supramoléculaire par électrochimie	137
2.1. Matériel et méthode	138
2.2. Clivage du gel par électrochimie	139
3. Clivage du gel supramoléculaire par le pH	147
Conclusion	152
Références	153

Introduction

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, le fer(II) forme un biscomplexe très stable avec les terpyridines. Ainsi, le réticulant supramoléculaire synthétisé se comporte comme une liaison covalente sur une large échelle de temps. Cependant, cette stabilité peut être modifiée par l'application d'un *stimulus* extérieur. La littérature nous révèle que des gels à base de biscomplexe de terpyridine sont sensibles à :

- L'utilisation d'un oxydant chimique¹⁻³
- La modification du pH^{4,5}
- L'utilisation d'un ligand compétiteur (HEEDTA)⁶⁻⁸

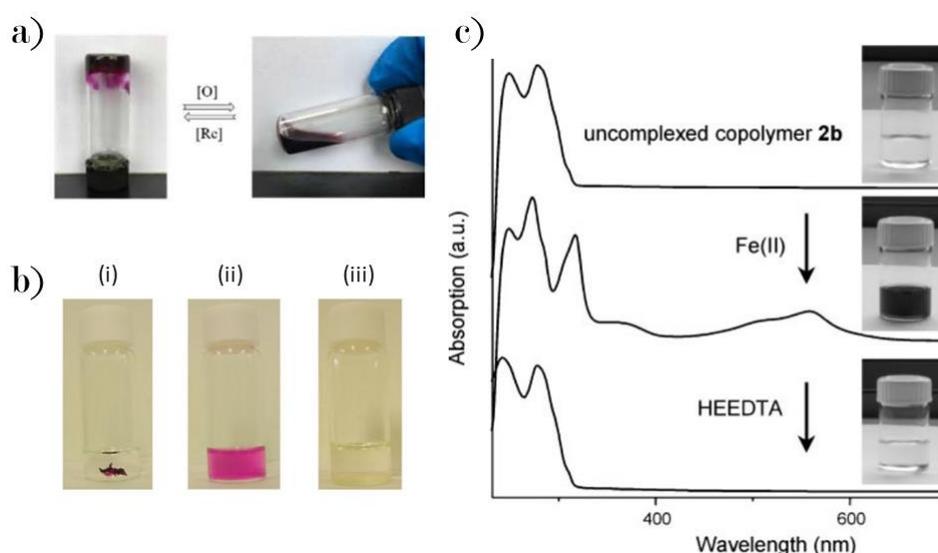


Figure 1. Différentes voies de clivage d'un gel réticulé par le biscomplexe terpyridine-métal. (a) Zhang et al. utilisent un oxydant chimique (eau oxygénée, H_2O_2) pour cliver un gel de dendrimères d'éthylène glycol assemblés par la formation du complexe $[Fe(tpy)_2]^{2+}$. D'après Zhang et al.² (b) Aspect d'un gel de tetra-PEG associés par la formation de $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ initialement (i) et 10 minutes (ii) et une nuit (iii) après l'ajout d'ammoniac. D'après Kimura et al.⁵ (c) Aspect et spectres d'absorption UV-visible d'une solution de chaînes de poly(méthacrylate de méthyle) avant et après complexation par les ions Fe^{2+} puis après ajout d'un ligand compétiteur, HEEDTA (N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N',N'-triacetic acid). D'après Hofmeier et al.⁶

Comme le montre la Figure 1, chaque *stimulus* utilisé entraîne une transition totale entre gel et solution qui s'accompagne d'un changement de couleur. Dans la majorité des études, les auteurs s'attachent principalement à étudier les changements visuels de couleur sans toutefois caractériser de façon complète et précise les gels traités. Cependant, nous pouvons citer les travaux de Fadeev, d'Hackelbush ou encore de Yang où une caractérisation mécanique du matériau a été effectuée avant et après la stimulation. Ainsi, Fadeev et al. ont étudié la variation des propriétés d'absorption UV-Visible et mécaniques d'un gel de polyacrylamide réticulé avec un complexe de $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ ou $[Os(tpy)_2]^{2+}$ lors de cycle d'oxydation-réduction³. La Figure 2 montre les résultats obtenus par les auteurs. L'oxydation du cation métallique conduit à une diminution du module élastique sans toutefois

obtenir le comportement d'une solution ($G'' > G'$) ainsi qu'à un changement du spectre d'absorption des gels. Cette observation est attribuée à la plus faible affinité des terpyridines pour le Ru(III) que pour Ru(II), en se basant sur une mesure de la constante de dissociation. Un comportement identique est observé dans le cas du complexe d'osmium. Cependant, la constante de dissociation de ce complexe n'a pas pu être évaluée. De manière plus critique, cet article manque de précisions dans le protocole expérimental de clivage des gels et de leur caractérisation. Par ailleurs, il n'est nulle mention des monocomplexes que peuvent former le Ru(III) ou l'Os(III) avec les terpyridines. Une compréhension plus poussée des gels clivés et du mécanisme de clivage manque également.

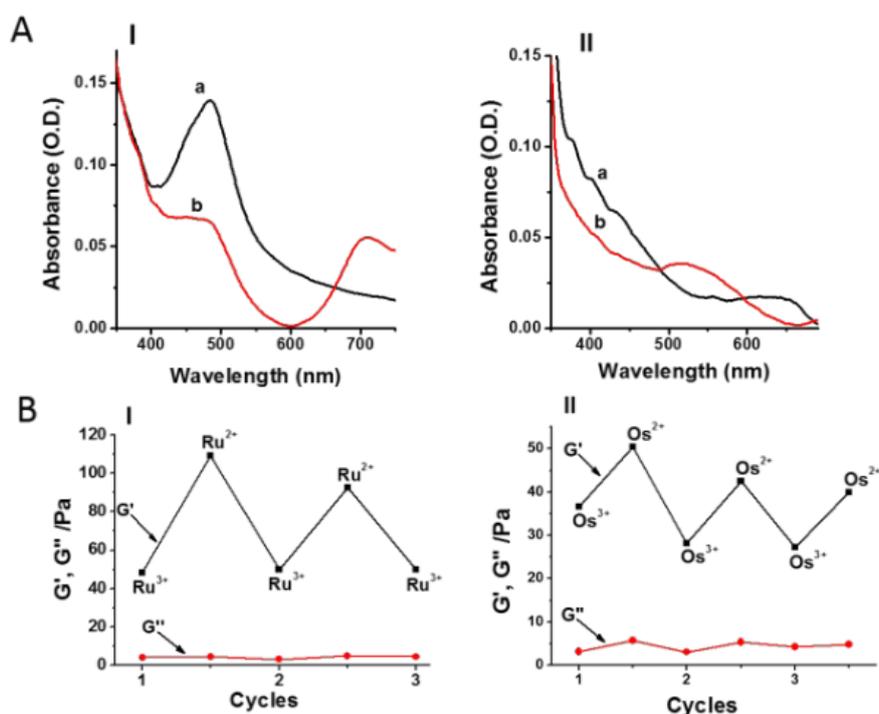


Figure 2. Oxydation chimique d'un hydrogel de polyacrylamide réticulé par le biscomplexe $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ (I) ou $[Os(tpy)_2]^{2+}$ (II). (A) comparaison des spectres d'absorption de chacun des gels avant (a) et après (b) oxydation par le persulfate de sodium. (B) Evolution des modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'état d'oxydation du cation métallique impliqué dans la réticulation supramoléculaire. D'après Fadeev *et al.*³

Hackelbush *et al.* ont étudié un hydrogel dual de polyglycol réticulé par le biscomplexe $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ et par des liaisons hydrogène entre des fonctions cyanurate et diaminotriazine. Ils ont caractérisé les propriétés rhéologiques de ces gels en présence de *stimuli* qui clivent préférentiellement un type de réticulation ou les deux⁹. Malheureusement, les espèces à l'origine de la stimulation des gels sont ajoutées directement à la formation du gel si bien qu'il est difficile de savoir si les auteurs ont clivé le gel ou s'ils ont seulement empêché sa formation.

Enfin, les travaux de Yang *et al.* se sont attachés à la caractérisation mécanique de gels de poly(*N,N*-diméthylacrylamide) réticulés par un complexe $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ ou $[Zn(tpy)_2]^{2+}$ en fonction du pH⁴. Une étude assez poussée a été menée et sera présentée plus loin dans le chapitre. Néanmoins, si une

modulation des propriétés mécaniques est observée, les auteurs n'observent pas une transition totale du gel en solution.

Ainsi, dans cette littérature récente, il manque une caractérisation complète des réseaux de polymères clivés et une étude approfondie des mécanismes mis en jeu. Plus précisément, les questions suivantes restent en suspens :

- Comment évoluent les propriétés mécaniques lors de la stimulation des gels supramoléculaires ?
- Quelles informations post-mortem peut-on obtenir sur le gel initial ?
- Que se passe-t-il au niveau moléculaire lors du clivage du gel ? Est-ce bien le réticulant qui est clivé ?

Au cours de ce chapitre, nous nous attacherons à essayer de répondre à ces questions dans le cas de trois différents *stimuli* : l'utilisation d'un oxydant chimique, l'électrochimie et le pH. Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur le clivage des gels réticulés par le complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ par l'utilisation d'un oxydant chimique. Nous verrons que l'oxydant choisi permet d'explorer une large gamme d'états du gel supramoléculaire puisqu'une transition partielle ou totale entre gel et solution est possible. Nous présenterons ensuite la stimulation du gel supramoléculaire par l'électrochimie. Enfin, nous terminerons par l'étude des propriétés du gel supramoléculaire lorsque ce dernier est soumis à des variations de pH.

1. Clivage du gel supramoléculaire par oxydation chimique

1.1. Matériels et méthodes

1.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans cette partie sont résumés dans le Tableau 1.

Tous les produits chimiques sont utilisés sans étape supplémentaire de purification. De l'eau déionisée ultrapure avec une résistivité minimale de 18 M Ω .cm (milliQ, Millipore, France) a également été utilisée.

Tableau 1. Produits chimiques utilisés pour le clivage par oxydation chimique du gel supramoléculaire.

Notation	Nom du produit	Origine	Remarques
KPS	Persulfate de potassium	Aldrich	-
PAM	Polyacrylamide	Synthétisé	$M_n = 23\ 800\ \text{g/mol}$ $\bar{D} = 1,1$
PEG	Poly(éthylèneglycol) methyl ether	Aldrich	$M_n = 5\ 300\ \text{g/mol}$
KOH	Hydroxide de potassium	Aldrich	-
DMSO	Diméthylsulfoxyde	Aldrich	-
Tpy-Cl	4'Chloro2,2':6',2''terpyridine	Aldrich	-
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane	Aldrich	-
MgSO ₄	Sulfate de magnésium	Aldrich	-
Et ₂ O	Ether diéthylique	Aldrich	-
FeCl ₂	Chlorure de fer (II) anhydre	ABCR	-
D ₂ O	Oxyde de Deutérium	Eurisotop	Deutération : 99,85 %
Ce(SO ₄) ₂	Sulfate de cérium (IV) hydraté	Prolabo	-

1.1.2. Méthodes de clivage partiel et total du gel supramoléculaire

Pour le clivage total du gel supramoléculaire, quelques microlitres d'une solution concentrée de KPS sont ajoutés sur un gel supramoléculaire et un gel chimique. Les observations macroscopiques sont effectuées 48 heures après l'ajout.

Pour le clivage partiel du gel supramoléculaire, des rondelles de gel supramoléculaire (10 mm de diamètre) sont pesées puis caractérisées en compression uniaxiale (voir partie expérimentale sur la compression uniaxiale). Ces échantillons sont ensuite immergés dans différentes solutions de KPS à 25 °C. Après un temps d'immersion donné, les échantillons sont rincés par immersion dans de l'eau pure qui est fréquemment changée pour retirer le KPS contenu dans le réseau. Le temps total d'immersion (KPS + rinçage) est fixé à 6 heures. Enfin, les échantillons sont à nouveau caractérisés par compression uniaxiale ainsi que par spectroscopie UV-Visible. A la fin des caractérisations, un extrait sec est réalisé permettant alors de connaître leur gonflement massique à chaque étape. Ce même

protocole est utilisé en faisant varier le temps d'immersion dans la solution de KPS et le nombre d'équivalents molaires de KPS utilisé.

Compression uniaxiale pour la caractérisation des gels clivés

Les tests en compression uniaxiale sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre DHR3 (TA Instruments) équipé de géométries planes et lisses de 20 mm de diamètre. Les disques de gel sont chargés dans le rhéomètre puis la force normale est fixée à 0,14 N. Cette valeur de la force normale est choisie plus faible que pour l'étude par oscillation dynamique des gels (0,30 N) afin d'explorer une gamme de déformation qui reste dans le domaine linéaire. Une fois que l'entrefer correspondant à cette valeur de force est atteint, la force normale est réinitialisée et un cycle de compression-tension est appliqué sur l'échantillon. Il se compose d'une compression à vitesse constante (10 $\mu\text{m/s}$) sur une profondeur de 300 μm suivie d'une tension à vitesse constante également (10 $\mu\text{m/s}$) jusqu'à ce que la géométrie supérieure ne soit plus en contact avec l'échantillon. Le procédé est reproduit une seconde fois afin d'évaluer la reproductibilité de la mesure.

Pour chaque échantillon, nous calculons la contrainte nominale σ_n exercée sur le gel ainsi que la déformation, $\lambda = \frac{gap(t)}{gap(t=0)}$, à partir de la mesure de la force normale et de l'entrefer, $gap(t)$. Pour cela, nous mesurons l'aire initiale de l'échantillon par traitement d'image d'une photo prise juste avant l'expérience. Nous évaluons ainsi le module d'Young E de l'échantillon en mesurant la pente de la courbe $\sigma_n = f(\lambda - \lambda^{-2})$ pour des valeurs de $\lambda - \lambda^{-2}$ inférieures à 0,15.

Spectroscopie UV-Visible pour la caractérisation des gels clivés

Une cuve pour l'étude des hydrogels par spectroscopie UV-Visible a été mise au point avec l'aide de l'atelier du laboratoire. Cette cuve présentant deux fenêtres en quartz permet d'étudier des échantillons d'hydrogel à l'air libre ou immergés dans une solution, le tout étant contrôlé en température. Les gels supramoléculaires étant légèrement collants, ils adhèrent facilement sur une lame de quartz qui est ensuite insérée verticalement dans la cuve toujours à la même position. L'ensemble est ensuite adapté sur un spectromètre Hewlett-Packard 8453 possédant une gamme de longueur d'onde allant de 190 à 1100 nm.

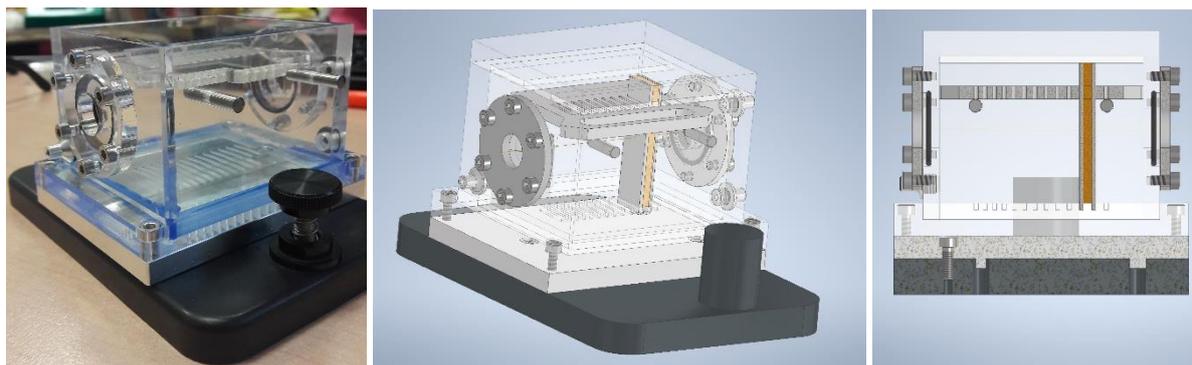


Figure 3. Cuve conçue pour l'étude des hydrogels par spectroscopie UV-Visible

Dans le cadre de l'étude du clivage partiel des gels supramoléculaires, nous souhaitons avoir accès à la concentration en réticulant supramoléculaire dans le gel. Cette dernière peut être calculée à partir de la loi de Beer-Lambert en connaissant le coefficient d'extinction molaire du réticulant supramoléculaire à 556 nm ($\epsilon_{556 \text{ nm}} = 10,810 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Annexe 3.1) et l'épaisseur de gel traversée par la lumière (mesurée par traitement d'image d'une photo prise avant la mesure). La mesure est répétée trois fois en changeant la position du gel afin d'obtenir une valeur moyennée sur la surface du gel.

Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC pour Size Exclusion Chromatography) a été utilisée pour déterminer la masse des chaînes de polymère obtenues lors du clivage total ou partiel d'un gel supramoléculaire. Dans les deux cas, les mesures sont effectuées à un débit de $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$ à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ grâce à un système de chromatographie Viscotek TDA 302 équipé de trois colonnes OH PAK SB 806M HQ, d'un détecteur d'indice de réfraction (RI), d'un détecteur UV-Visible Viscotek 2501, d'un viscosimètre et d'un dispositif de diffusion de la lumière. Les échantillons issus du clivage total d'un gel supramoléculaire sont dialysés (membrane à $1\ 000 \text{ Da}$) dans l'eau pure puis dans une solution de KPS (10^{-4} M) avant d'être lyophilisés et redispersés dans un éluant aqueux ($\text{NaNO}_3 \text{ } 0,2 \text{ M} / \text{NaN}_3 \text{ } 0,2 \text{ wt\%} / \text{H}_2\text{O}$). Les échantillons correspondant aux eaux de clivage partiel des gels sont préparés en utilisant le même protocole mais sans effectuer de dialyse.

1.2. Du clivage total du gel au clivage partiel : compréhension de la structure du gel initial

1.2.1. Etude macroscopique du clivage total du gel supramoléculaire

Comme indiqué précédemment, le persulfate de potassium, KPS, sera utilisé pour cliver nos gels supramoléculaires. Le KPS possédant un potentiel standard élevé ($E_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0 \text{ V}$), il peut à la fois oxyder le Fe(II) contenu dans le complexe de terpyridine-métal mais également l'eau

($E_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$). Noter que nous faisons l'hypothèse que la valeur du potentiel standard du Fe(II) dans le complexe est similaire à celle du Fe(II) libre en solution ($E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$). Pour s'affranchir l'effet de cette réaction parasite avec l'eau, nous utiliserons une quantité de KPS supérieure à 5 équivalents molaires par rapport au réticulant supramoléculaire contenu dans le gel à traiter.

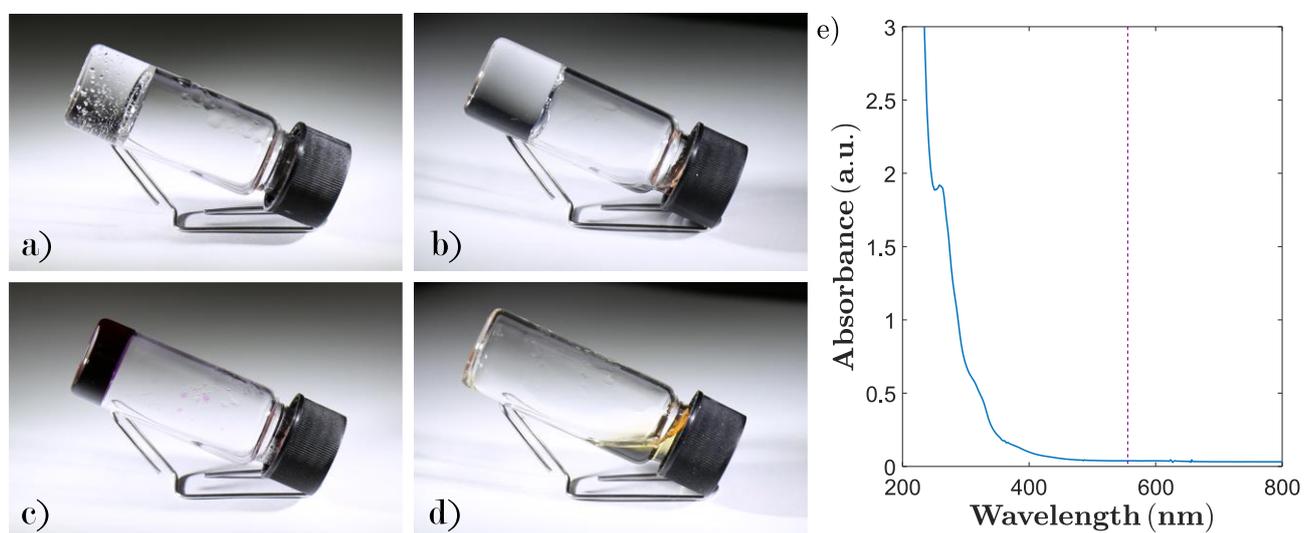


Figure 4. Traitement de gels chimique (a et b) et supramoléculaire (c et d) réticulés à 0,3 mol% par 40 équivalents de KPS par rapport à la concentration en réticulant dans le gel. (a) et (c) correspondent aux gels initiaux et (b) et (d) correspondent aux gels après l'ajout de l'oxydant. (e) Spectre UV-Visible mesuré sur le gel supramoléculaire clivé (d) à 25 °C (dilution par 100). La ligne en pointillés indique la longueur d'onde 556 nm.

Un ajout de quelques microlitres d'une solution de KPS au gel supramoléculaire conduit à une transition du gel vers une solution qui s'écoule (Figure 4 (c) et (d)). Le gel perd alors sa tenue mécanique mais aussi sa couleur caractéristique. Cette observation macroscopique est confirmée par la disparition de la bande à 556 nm, caractéristique du complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$, en spectroscopie UV-Visible (Figure 4 (e)).

Au contraire, le gel chimique ne subit aucun changement macroscopique lorsqu'il est traité par l'oxydant. Cette preuve de concept semble indiquer que l'oxydation des points de réticulation par le KPS est un *stimulus* de choix pour moduler les propriétés des hydrogels supramoléculaires.

1.2.2. Etude par chromatographie d'exclusion stérique du clivage total du gel supramoléculaire

La solution de polymère obtenue par le clivage du gel supramoléculaire à l'aide du KPS a été étudiée en chromatographie d'exclusion stérique pour différents taux de réticulation du gel. Deux détecteurs sont utilisés : un détecteur à indice de réfraction (RI) et un détecteur UV-Visible fixé à la longueur d'onde de 264 nm car la solution de polymère obtenue après clivage présente une bande d'absorption spécifique à cette longueur d'onde (Figure 4 (e)). Nous faisons l'hypothèse que cette bande absorption

est due à la forme clivée du complexe. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la partie 1.3 de ce chapitre.

Les chromatogrammes mesurés sur le polymère obtenu par clivage total de gels supramoléculaires sont présentés sur la Figure 5 de (a) à (d). Pour chaque gel, le chromatogramme est caractérisé par une unique population dont la masse molaire moyenne en nombre et la masse molaire au pic sont résumées dans le Tableau 2. Le gel réticulé à 0,4 mol% présente deux autres populations à des volumes d'élution de 19,8 mL et 20,3 mL. Nous attribuons le dernier pic au KPS, en plus grande concentration dans cet échantillon.

Tableau 2. Résultats des mesures de chromatographie d'exclusion stérique sur les solutions de polymère obtenues par clivage total de gels supramoléculaires à différents taux de réticulation grâce au KPS. Les différentes masses molaires mesurées sont comparées à la valeur théorique de chaînes entre deux points de réticulation consécutifs.

Taux de réticulation	0,05 mol%	0,1 mol%	0,3 mol%	0,4 mol%
M_n (g/mol)	212 200	140 200	62 100	16 600
\bar{D}	1,6	1,8	1,8	2,0
Volume d'élution (mL)	16,2	16,4	17,3	18,4
Masse molaire au pic (g/mol)	305 900	226 400	86 800	20 000
$M_{x,theo}$ (g/mol)	71 100	35 500	11 800	8 900

Comme le montrent la Figure 5 (e) et le Tableau 2, la masse des chaînes issues du clivage du gel diminue lorsque le taux de réticulation du gel augmente. Ceci peut être corrélé à la masse des chaînes élastiquement actives qui diminue avec le taux de réticulation.

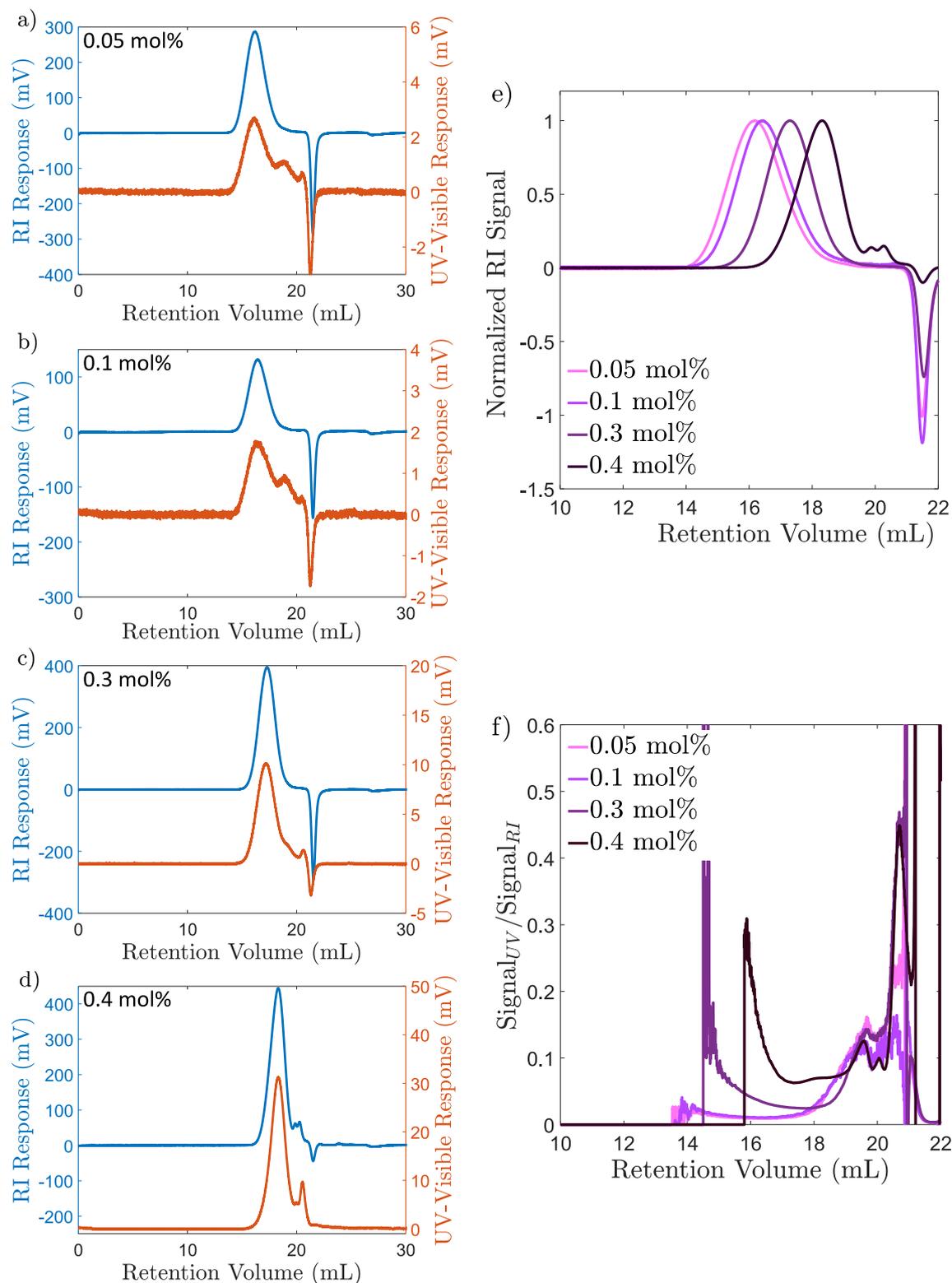


Figure 5. (a) à (d) Chromatogrammes de la solution de polymère obtenue par clivage total de gels supramoléculaires à différents taux de réticulation grâce au KPS. L'axe de gauche représente la réponse du détecteur à indice de réfraction (RI) alors que l'axe de droite représente la réponse UV-Visible à 264 nm. (e) Comparaison des réponses normalisées du détecteur à indice de réfraction en fonction du taux de réticulation du gel. (f) Comparaison du rapport du signal mesuré en UV-Visible sur le signal mesuré par le détecteur à indice de réfraction en fonction du taux de réticulation du gel.

Théoriquement, il est possible de calculer la masse des chaînes entre deux points de réticulation successifs dans le cas idéal où tous les monomères et le réticulant auraient réagi et se seraient réparti de façon homogène dans le réseau :

$$M_{x,theo} = \frac{2M_{AM}}{f \%ret}$$

Où f est la fonctionnalité du réticulant (égal à 4 pour notre système), M_{AM} la masse molaire du monomère et $\%ret$ le taux de réticulation.

Les valeurs théoriques calculées pour chaque taux de réticulation sont rassemblées dans le Tableau 2. Pour chaque taux de réticulation, la masse théorique de chaînes entre points de réticulation successifs est plus petite que la masse de chaîne mesurée expérimentalement. Ceci indique donc qu'une chaîne de polymère issue du clivage du gel contient plusieurs chaînons élastiquement actifs et donc qu'il y a plusieurs points de réticulation clivés par chaînes de polymère obtenues après clivage.

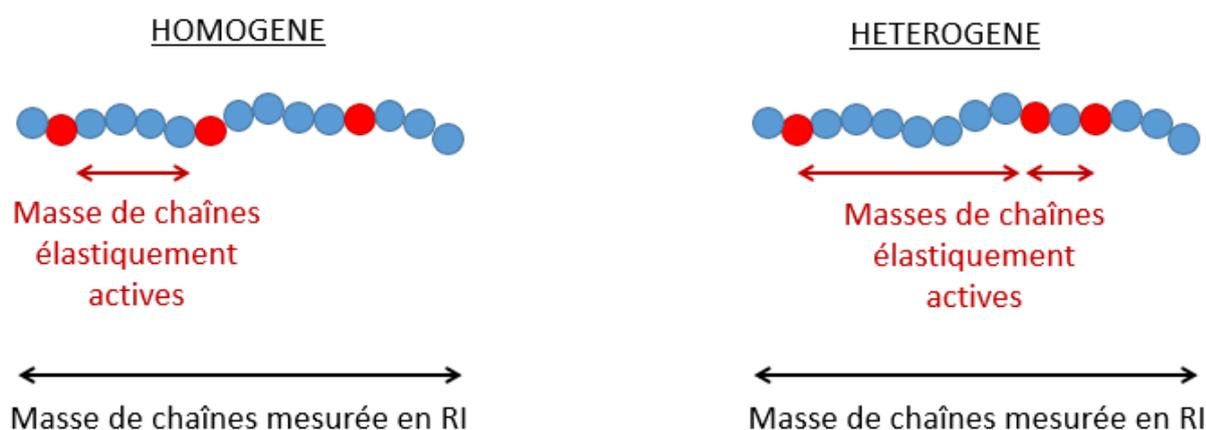
D'autre part, la population de chaque gel supramoléculaire clivé présente en parallèle une réponse UV-Visible. Cela signifie que les chaînes de polymères obtenues portent l'espèce issue du clivage du gel qui absorbe à 264 nm. La comparaison de l'intensité des réponses en UV-Visible et en RI révèle que le rapport des deux signaux n'est pas constant avec le volume d'élution. En effet, ce rapport présente une valeur plus importante pour les volumes d'élution élevés, i.e. pour les chaînes de petite masse comme l'indique la Figure 5 (f). Ceci signifie qu'il n'y a pas une proportionnalité entre les deux signaux et donc que la concentration en chaîne de polymère de masse donnée n'est pas proportionnelle à la concentration en espèce qui absorbe en spectroscopie UV-Visible. Cette espèce n'est donc pas répartie de façon homogène par rapport à la masse de la chaîne, autrement dit sa concentration linéaire varie avec la masse de la chaîne. Si nous considérons l'hypothèse faite plus tôt (selon laquelle l'absorption est due à la forme clivée du complexe), cette répartition inhomogène de la forme clivée du complexe indique une hétérogénéité de la distribution spatiale du réticulant supramoléculaire. Ainsi donc, nous aurions la coexistence de très petites chaînes élastiquement actives avec de plus grandes chaînes. Ce résultat corrobore l'hypothèse de formation de zones densément réticulées dans le gel supramoléculaire développée dans le Chapitre 2. Cette hétérogénéité s'ajoute à celle de la polydispersité en masse des chaînes obtenue par le clivage du gel et soulignée par la valeur assez élevée de la dispersité \mathfrak{D} mesurée pour la population de chaque gel (Tableau 2).

Notre objectif à terme serait de calculer la distribution de la masse de chaînes élastiquement actives à partir de la distribution de la masse de chaînes mesurée en chromatographie d'exclusion stérique afin de la comparer à la distribution mesurée par RMN DQ (Chapitre 2 Figure 8). Pour cela, il est nécessaire de mesurer la constante de proportionnalité entre le rapport $\frac{Signal_{UV}}{Signal_{RI}}$ de la Figure 5 (f) et le nombre de complexes clivés par chaîne de polymère. Ainsi, il nous sera possible de calculer le nombre de

complexe clivé par chaîne pour chaque masse de chaîne de la distribution mesurée par le détecteur RI. A partir de cette donnée et de la masse molaire de chaque chaîne, nous pourrions estimer la masse de chaînes entre deux points de réticulation en se basant sur l'hypothèse d'une répartition homogène des complexes clivés le long d'une même chaîne (Schéma 1). En répétant le même processus pour chaque masse molaire de chaîne détectée en RI, nous pourrions reconstruire une distribution de la masse de chaînes entre deux points de réticulation consécutifs. La comparaison avec la RMN DQ pourrait alors nous permettre d'évaluer la validité de l'hypothèse de répartition homogène le long d'une même chaîne des fonctions terpyridines induisant la réticulation.

Schéma 1. Représentation de la répartition du réticulant le long d'une chaîne de polymère obtenue par clivage des points de réticulation supramoléculaire. Les cercles rouges et bleus représentent le réticulant et les unités de répétition du polymère respectivement. Les masses de chaînes mesurées par le détecteur à indice de réfraction et élastiquement actives sont également reportées.

REPARTITION DU RETICULANT SUR LA CHAINE :



Ainsi, nous avons démontré qu'il était possible de réaliser le clivage total du gel supramoléculaire en utilisant le KPS comme oxydant chimique. Nous obtenons une solution contenant une population de chaînes de polymère polydisperse. Chaque chaîne contient plusieurs segments élastiquement actifs mais la répartition inhomogène de la forme clivée du complexe supramoléculaire d'une masse de chaîne à l'autre indique une répartition non homogène du réticulant dans l'ensemble du réseau. Il semblerait que des zones densément réticulées présentant des chaînes élastiquement actives courtes côtoient des zones plus faiblement réticulées composées de chaînes élastiquement actives plus longues.

1.2.3. Etude du clivage partiel du gel supramoléculaire

Comme le KPS est un oxydant lent à 25 °C¹⁰, le clivage total du gel n'est pas immédiat. Il est alors possible et très intéressant de cliver partiellement le gel, c'est-à-dire de retirer seulement une partie des points de réticulation supramoléculaire et ainsi obtenir des gels de structure et propriétés variables par rapport au gel initial.

En immergeant des échantillons de gels supramoléculaires (avec un taux de réticulation de 0,3 mol%) dans une solution contenant une quantité croissante de KPS pendant 3,5 h, les gels perdent progressivement leur couleur caractéristique violette au profit d'une couleur jaune (Figure 6 (a)). Cependant, ils conservent une tenue mécanique : ils ne s'écoulent pas et un balayage en déformation réalisé sur ces échantillons montrent que le module élastique, G' , reste 10 fois plus élevé que le G'' (Figure 6 (b)). La Figure 6 (b) montre également que le module élastique des gels traités est plus faible que celui d'un gel immergé seulement dans l'eau pure. Il est ainsi possible de modifier les propriétés mécaniques des gels supramoléculaires synthétisés.

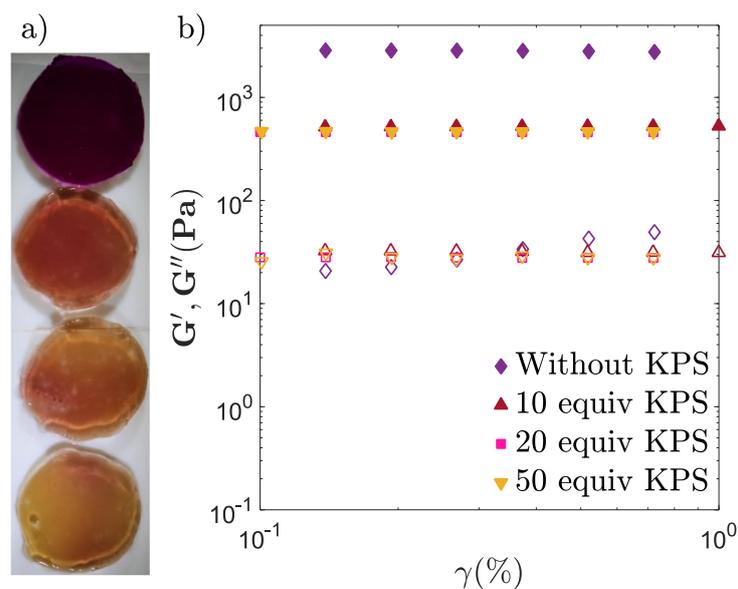


Figure 6. Clivage partiel de gels supramoléculaires (0,3 mol% de réticulant) par traitement au KPS. (a) Aspect visuel de gels immergés pendant 3,5 h dans une solution de KPS : la quantité de KPS augmente en allant du haut vers le bas (0 équivalent molaire (equiv) par rapport au réticulant, 10, 20 et 50 equiv). (b) Comparaison des propriétés rhéologiques (G' , symboles pleins et G'' , symboles vides) des gels clivés par différentes quantités de KPS à celles obtenues sur un gel gonflé en eau pure.

Afin de mieux comprendre les états intermédiaires accessibles par cette méthode, nous avons décidé de faire varier le temps de contact du gel avec l'oxydant et la quantité relative d'oxydant par rapport à la quantité de réticulant dans le gel.

Pour cela, des échantillons de gel issus d'une même synthèse sont immergés dans une solution de KPS à 5 mM pendant un certain temps. Puis, l'effet du KPS est arrêté par lavage des échantillons dans de l'eau pure fréquemment changée. Les gels sont ensuite caractérisés par compression uniaxiale et

spectroscopie UV-Visible et les résultats obtenus sont normalisés par les valeurs obtenues pour un échantillon de gel immergé dans de l'eau pure. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 7. Notons que les gels étudiés ont un gonflement similaire lors de leur caractérisation, qu'ils aient été immergés dans le KPS ou dans l'eau pure.

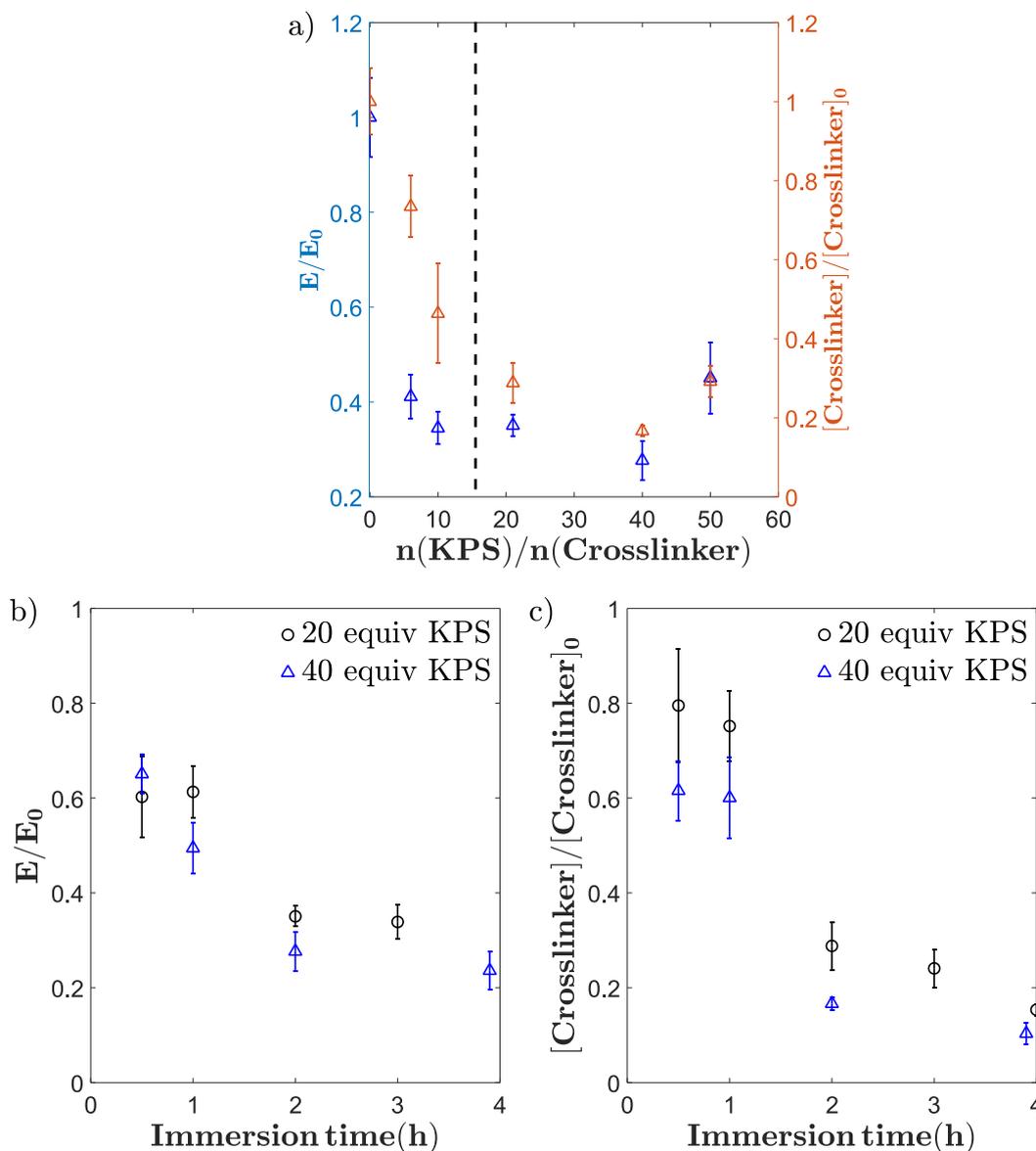


Figure 7. Clivage partiel de gels supramoléculaires (0,3 mol% de réticulant) par traitement au KPS. Evolution du module d'Young et de la concentration en réticulant supramoléculaire dans le gel en fonction : de la quantité relative de KPS par rapport au réticulant après 2 h d'immersion (a) et du temps d'immersion dans une solution contenant 20 ou 40 équivalents de KPS ((b) et (c)). Toutes les données mesurées sont normalisées par la valeur obtenue sur le gel en l'absence de KPS (E_0 ou $[Crosslinker]_0$).

La Figure 7 (a) présente l'effet du nombre d'équivalent de KPS sur les propriétés de gels supramoléculaires réticulés à 0,3 mol% après 2h d'immersion dans la solution oxydante. Nous remarquons tout d'abord une réduction brutale du module d'Young lorsque le nombre d'équivalents de KPS augmente, jusqu'à un plateau à $E/E_0 = 0,3$, ce qui correspond à 30 % du module du gel gonflé

en l'absence de KPS (axe de gauche). Cela s'accompagne d'une diminution progressive de la concentration en réticulant supramoléculaire dans le gel jusqu'à environ 20 % de la valeur pour un échantillon seulement gonflé dans l'eau pure (axe de droite). Il semble que deux régimes peuvent être distingués, séparés par la ligne en pointillés noires de la Figure 7 (a). Jusqu'à 10 équivalents molaires de KPS par rapport au réticulant supramoléculaire, le gel perd brutalement 70% de ses propriétés mécaniques par rapport à un gel gonflé dans l'eau pure tandis que la quantité de réticulant supramoléculaire n'est réduite que de 30 %. Au-delà de 10 équivalents molaires de KPS, les propriétés mécaniques sont inchangées alors que la quantité de réticulant supramoléculaire continue de diminuer dans le gel. Cela signifie que (i) dans un premier temps, une faible réduction de la quantité de points de réticulation entraîne une forte diminution du taux de réticulation effectif (lié au module d'Young mesuré) alors que (ii) dans un second temps, le taux de réticulation effectif reste constant malgré le clivage des points de réticulation supramoléculaire.

Pour trouver une explication à cette observation contre-intuitive, nous nous basons sur la structure des gels chimiques construits par copolymérisation radicalaire décrite dans la littérature. Comme vu dans les Chapitres 1 et 2, les auteurs ont observé la formation de clusters riches en point de réticulation séparés par des zones faiblement réticulées dans les gels de polyacrylamide covalents¹¹⁻¹⁵. L'étude de la structure du gel supramoléculaire dans le Chapitre 2 nous a suggéré l'existence de tels cluster dans ce type de gel. Les résultats du clivage total du gel supramoléculaire vont également dans ce sens. Nous pensons donc que les résultats observés lors du clivage partiel du gel supramoléculaire seraient dus à la présence de ces clusters densément réticulés qui agissent comme un unique point de réticulation effectif (Figure 8 (a)). Ainsi, le clivage de plusieurs points de réticulation dans ces clusters n'impacterait pas les propriétés mécaniques globales. Tant qu'il reste quelques points de réticulation dans le cluster, le cluster existe et joue son rôle de point de réticulation effectif. Le nombre de points de réticulation effectifs ne varie donc pas (Figure 8 (b)).

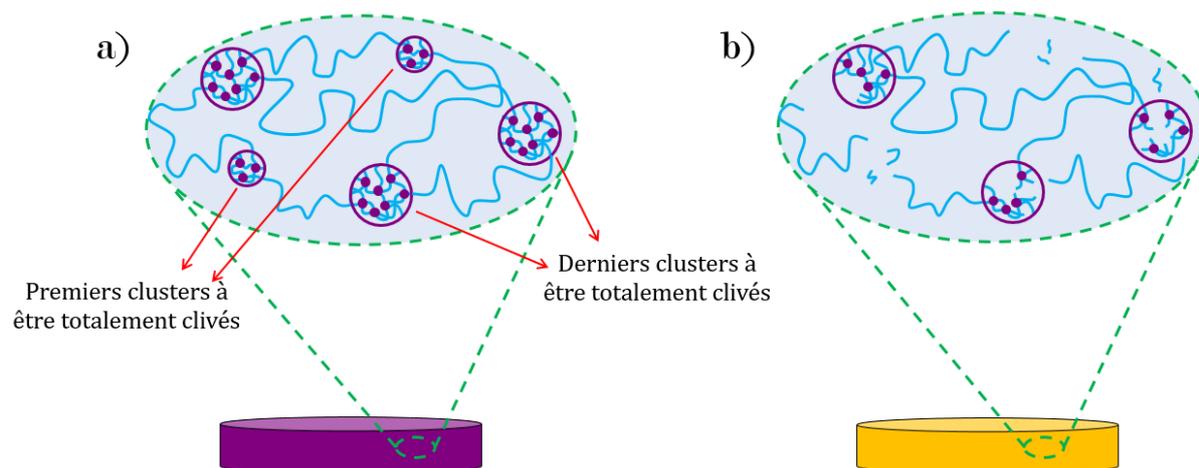


Figure 8. Représentation schématique d'un gel supramoléculaire avec une structure présentant des clusters denses en réticulation reliés par des zones faiblement réticulées. La partie (a) représente le gel dans son état initial alors que la partie (b) correspond au gel une fois traité par le KPS.

Nous attribuons par conséquent le premier régime (Figure 7 (a)), à savoir la chute brutale des propriétés mécaniques, à une distribution de taille de clusters large comme représentée sur la Figure 8 (a). Ainsi, les clusters les plus petits, i.e. ceux comprenant le moins de réticulant supramoléculaire, seront totalement clivés plus « rapidement » que de plus gros clusters (Figure 8 (b)). Le clivage des plus petits clusters entraînerait alors la perte de 70% des propriétés mécaniques comparé à des gels simplement gonflé dans l'eau pure. Dans le deuxième régime (Figure 7 (a)), il ne reste plus que les plus gros clusters dont la densité en point de réticulation diminue à mesure que le KPS oxyde les biscomplexes présents à l'intérieur de ces clusters. Ainsi, tant que ces clusters existent, les propriétés mécaniques globales des gels restent constantes.

Les Figure 7 (b) et (c) représentent l'effet du temps d'immersion en solution de KPS lors du clivage partiel d'un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol%. Tout d'abord, indépendamment du nombre d'équivalents de KPS utilisés, le module d'Young et la concentration en réticulant supramoléculaire dans le gel diminuent quand le temps d'immersion augmente. La diminution des propriétés mécaniques est plus progressive avec le temps d'immersion qu'avec le nombre d'équivalents de KPS utilisés. Ceci laisse penser que le temps d'immersion est un paramètre de clivage qui permet un meilleur contrôle de l'état final du gel.

Pour les propriétés mécaniques et la concentration en réticulant supramoléculaire, il semblerait qu'il y ait une nouvelle fois deux régimes différents dont la frontière se matérialise par une rupture de pente entre 1h et 2h d'immersion. Ces temps d'immersion correspondent à un gonflement massique de 57 % et 68 % respectivement de la valeur à l'équilibre pour un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% et gonflé dans une solution saline de KCl à 1 mM (voir Annexe 3.2). Dans les deux premières heures d'immersion du gel dans le KPS, les propriétés mécaniques et la concentration en réticulant diminuent

de façon relativement similaire. Puis dans le régime suivant, la concentration en réticulant dans le gel décroît plus lentement alors qu'il semblerait que le module d'Young reste constant.

La présence de deux régimes pourrait s'expliquer par la progression de l'effet du KPS dans l'épaisseur du gel. Dans le premier régime, le gel ne serait pas clivé dans la globalité de son épaisseur par le KPS et il resterait une couche de gel encore non soumise à l'effet du KPS, comme représentée sur la Figure 9. En revanche, dans le deuxième régime, l'effet du KPS serait présent dans tout le gel. Ce phénomène serait directement dû au gonflement du gel qui contrôle la diffusion du KPS dans l'épaisseur du gel.

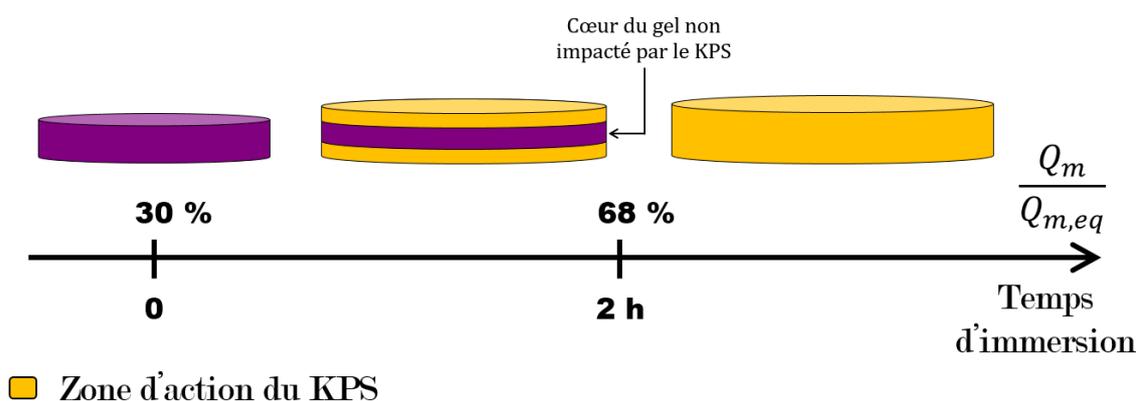


Figure 9. Représentation schématique de l'avancée du front de la zone d'action du KPS dans l'épaisseur du gel supra moléculaire lors de son clivage partiel.

Cette hypothèse est appuyée par le résultat de la mesure de la zone d'action du KPS avec le temps présenté en Annexe 3.3. Pour cela, un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% est traité sur une face par une solution de KPS à la même concentration que pour l'expérience d'immersion des gels. Un suivi par photos du profil du gel a montré que l'épaisseur de gel sur laquelle l'effet du KPS était visible croît avec le temps. Au bout de 2 h, cette épaisseur est égale à 1 mm. Or ceci correspond approximativement à la moitié de l'épaisseur d'un gel à 0,3 mol% de réticulant gonflé à 68 % de sa valeur d'équilibre (ce qui équivaut à environ 2 h). Dans cette expérience, il est également observé que les effets du gonflement et de l'action du KPS sont couplés et qu'il est difficile de discuter l'effet de chacun séparément.

Pour conclure sur les résultats de la Figure 7, nous pouvons dire que cette expérience se révèle complexe de par les différentes cinétiques mises en jeu: la cinétique de diffusion du KPS, la cinétique de gonflement du gel et la cinétique de la réaction d'oxydation par le KPS. Comme le KPS est un oxydant lent, ces phénomènes sont concomitants et liés les uns aux autres. Il est donc difficile de décorrélérer les effets de chaque phénomène.

Des mesures de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sont également réalisées sur les eaux de clivage des gels partiellement traités par le KPS. Pour cela, la solution de KPS (20 équivalents molaires)

ayant servi à cliver partiellement un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% pendant 3,7 h (soit $\frac{Q_m}{Q_{m,eq}} = 77 \%$) est récupérée à la fin du temps d'immersion, lyophilisée puis analysée en SEC. La Figure 10 présente le chromatogramme obtenu.

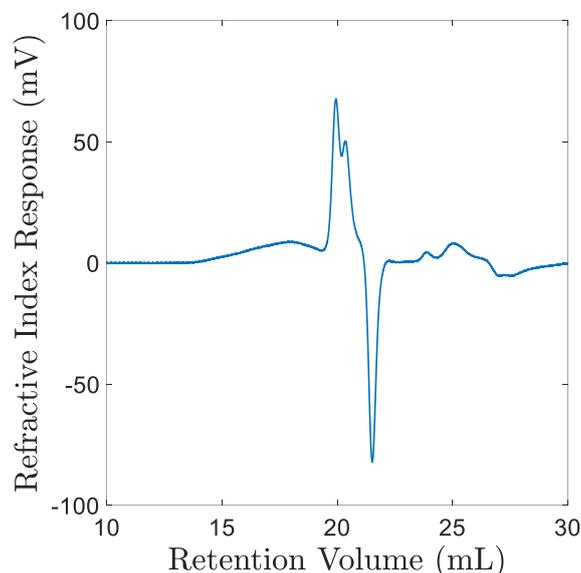


Figure 10. Analyse par SEC des eaux de clivage d'un gel supramoléculaire lors de son immersion dans une solution de KPS (20 équivalents) pendant 3,7h.

Celui-ci présente une large distribution et deux distributions fines dont les volumes d'élution ainsi que la masse molaire au pic sont indiqués dans le Tableau 3 ($M_n = 18\ 600\text{ g/mol}$, $\mathfrak{D} = 12,6$).

Tableau 3. Volume d'élution et masse molaire au pic des différentes populations observées sur le chromatogramme de la Figure 10 obtenu sur les eaux de clivage d'un gel supramoléculaire lors de son immersion dans une solution de KPS pendant 3,7 h.

Volume d'élution (mL)	18,1	20,0	20,4
Masse molaire au pic (g/mol)	79 600	9 400	6 000

L'analyse de l'eau de clivage montre que le traitement au KPS érode le gel supramoléculaire en extrayant des chaînes linéaires dont la masse est comprise dans la distribution observées sur le gel totalement clivé (Figure 5 et Tableau 2). Nous retrouvons également une population très polydisperse (volume d'élution à 18,1 mL) correspondant à des masses molaires (d'environ $6 \cdot 10^6\text{ g/mol}$ à $21\ 000\text{ g/mol}$) bien supérieures à celles des chaînes récupérées sur le gel supramoléculaire totalement clivé et qui se caractérise par un large pic en début de chromatogramme. Ceci nous laisse penser que ce pic correspond à des chaînes encore reliées les unes aux autres par des points de réticulations n'ayant pas été clivés. Cette observation est en faveur de l'hypothèse d'une structure sous forme de clusters de réticulation : le large pic pourrait alors représenter des clusters de réticulation qui se sont

désolidarisés du gel, lorsque de plus petits clusters ont été totalement clivés, i.e. lorsque certains points de réticulation effectif ont été clivés (Figure 8).

Ainsi, les mesures du module d'Young et de la concentration en réticulant dans le gel couplées à une analyse des eaux de clivage nous ont permis d'accéder à une certaine compréhension du mécanisme macroscopique de clivage des gels par le KPS. Comme résumé dans la Figure 11, ce mécanisme se repose sur deux phénomènes importants : la progression lente de la zone d'action du KPS et la structure du gel sous forme de cluster de réticulation. En effet, le gonflement, la diffusion du KPS et la vitesse d'oxydation du réticulant par le KPS font que l'intégralité du gel n'est touchée par l'action du KPS qu'au bout d'environ 2 h, quand $\frac{Q_m}{Q_{m,eq}}$ atteint la valeur de 68%. En dessous de ce temps d'immersion, le gel est inhomogène et le cœur de l'hydrogel est encore préservé de l'oxydation par le KPS. Dans la zone d'action du KPS, le réticulant supramoléculaire est petit à petit oxydé et clivé. Mais la répartition non homogène de la réticulation permet de conserver une certaine tenue mécanique. Cette dernière est assurée par les clusters les plus gros qui jouent encore leur rôle de point de réticulation effectif malgré la diminution interne du nombre de point de réticulation. Mais les clusters les plus petits ayant été totalement clivés, les propriétés mécaniques du gel ont été fortement touchées.

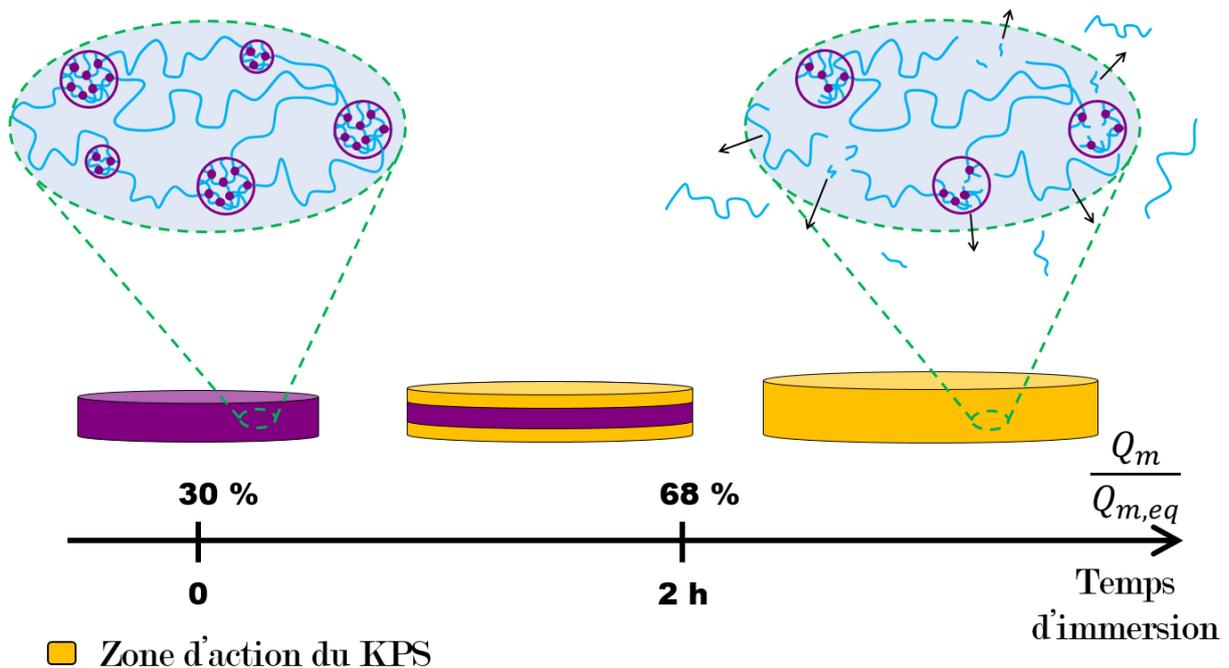


Figure 11. Proposition de mécanisme de clivage des gels par immersion dans une solution de KPS en fonction du temps d'immersion.

Concernant les propriétés mécaniques, nous reportons sur la Figure 12 leur évolution avec la concentration en réticulant supramoléculaire encore présente dans le gel au cours du clivage partiel.

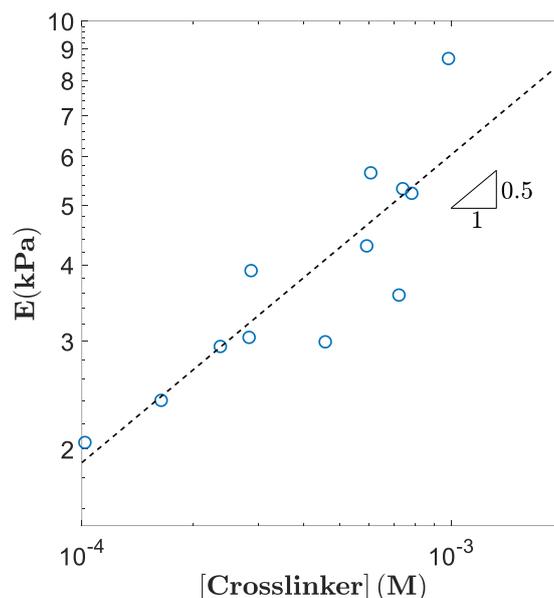


Figure 12. Evolution du module d'Young d'échantillons de gel supramoléculaire réticulé initialement à 0,3 mol% et partiellement clivés par le KPS en fonction de la concentration en réticulant supramoléculaire restant dans le gel et mesurée par spectroscopie UV-Visible.

Nous observons que le module d'Young varie comme la racine carrée de la concentration en réticulant supramoléculaire dans le gel. Cette concentration est directement proportionnelle au taux de réticulation dans le gel. Elle est donc inversement proportionnelle à la masse molaire moyenne des chaînes entre deux points de réticulation consécutifs, M_x . La relation suivante est alors obtenue:

$$E \sim M_x^{-0,5}$$

Or, comme nous l'avons observé dans le Chapitre 2, le module de cisaillement (qui est proportionnel au module d'Young via la formule $E = 2(1 + \nu_{Poisson})G$ où $\nu_{Poisson}$ est le coefficient de Poisson) varie linéairement avec le taux de réticulation dans l'état de préparation. De plus, le modèle de gonflement des gels neutres montre que le module de cisaillement varie comme l'inverse de la masse des chaînes élastiquement actives¹⁶ ($\sim M_x^{-1}$). Dans le cas d'un gel polyélectrolyte, la théorie développée par Rubinstein *et al.* indique une transition d'une variation du module de cisaillement de $\sim M_x^{-1}$ à $\sim M_x^{-1/4}$ avec l'état de gonflement du gel¹⁷. A notre connaissance, aucune théorie ne permet d'expliquer actuellement l'exposant -0,5 observé. Cependant, le taux de charge de notre système décroît en même temps que le taux de réticulation. Cette diminution du taux de charge, non prise en compte dans les modèles des gels polyélectrolytes, pourrait expliquer le comportement observé. De même, l'ensemble des modèles sont construits sur l'hypothèse d'un réseau idéal où la répartition de la réticulation est homogène dans le gel. Les expériences menées dans le Chapitre 2 et sur le gel partiellement clivé (Figure 11) ont montré l'hétérogénéité de la structure des gels supramoléculaires. Par conséquent, nous pouvons émettre l'hypothèse que celle-ci soit également à l'origine de

l'exposant $\frac{1}{2}$ observé lors de la mesure du module de cisaillement en fonction du taux de réticulation résiduel.

Finalement, la dernière question qui se pose reste celle de la réversibilité du clivage du gel supramoléculaire par le KPS. Lors des expériences, il est observé que les échantillons partiellement clivés reprennent une coloration rose plus intense au bout d'un jour. Cela laisse supposer qu'une certaine réversibilité serait possible. Cependant, l'ajout d'une grande quantité de FeCl_2 à une solution concentrée de polymère (8 wt%) issu du clivage total d'un gel (après dialyse en eau pure puis en présence de 10^{-4} M de KPS et lyophilisation) ne permet pas de reformer un gel violet (Figure 13). La réversibilité du clivage par le KPS ne semble donc pas totalement acquise une fois le gel totalement clivé et nous tenterons d'expliquer pourquoi plus tard dans le chapitre.



Figure 13. Solution de chaînes de polyacrylamide porteuses de fonctions terpyridines issues du clivage d'un gel supramoléculaire à 8 wt% en présence de FeCl_2 (6 mM). Le PAM utilisé a été obtenu par le clivage total d'un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% en présence de KPS. Le polymère a ensuite été dialysé en eau pure puis en solution de KPS (10^{-4} M) avant d'être lyophilisé.

Dans cette partie, nous avons démontré que l'ajout de KPS peut être utilisé comme *stimulus* oxydant pour cliver les points de réticulation supramoléculaires induisant ainsi une transition partielle ou totale entre le gel supramoléculaire et une solution de polymère. L'étude de cette solution de polymère et des propriétés des gels intermédiaires obtenus nous renseigne sur la structure interne du gel initial (existence de clusters de réticulation) et *in-fine* sur la façon dont le gel s'est formé. De la même façon, nous sommes capables d'obtenir des gels de structure interne et propriétés mécaniques différentes à partir d'un même gel initial. Ceci présage de nombreuses applications possibles pour ces hydrogels mais également pour d'autres systèmes macromoléculaires. Pour mieux comprendre l'état final obtenu par ce clivage oxydant et sa difficile réversibilité, nous avons décidé d'étudier le mécanisme de clivage à l'échelle moléculaire.

1.3. Compréhension du mécanisme de clivage par le KPS

1.3.1. Expérience préliminaire

Dans notre démarche de compréhension du mécanisme à l'œuvre lors du clivage des gels supramoléculaires par le KPS, nous souhaitons tout d'abord nous assurer que le KPS n'agit que sur les points de réticulation et pas sur la chaîne de polymère en elle-même. Pour cela, nous étudions par SEC l'effet du KPS sur les chaînes linéaires de polyacrylamide constituant le réseau de l'hydrogel. Nous mettons en contact un polyacrylamide synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée ($M_n = 23\,800\text{ g/mol}$, $\bar{D} = 1,1$) et une solution de KPS. La concentration en KPS est proche de celle utilisée pour le clivage partiel des gels.

Les chromatogrammes obtenus sur la même solution de PAM après 1,3 h, 2,5 h, 3,6 h et une semaine de traitement par le KPS se superposent parfaitement. Le système n'évolue donc pas sur le temps de réalisation des mesures de clivage partiel et total des gels supramoléculaires. La Figure 14 ne compare donc que le premier chromatogramme obtenu (3,6 h après l'ajout du KPS) à celui mesuré sur une solution de PAM seule. Nous pouvons conclure que le KPS n'agit pas sur les chaînes de polyacrylamide mais directement sur les points de réticulation.

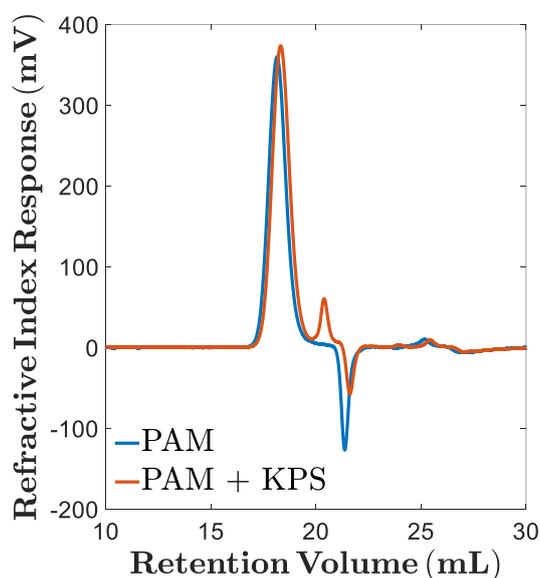


Figure 14. Chromatogramme d'une solution de chaînes linéaires de PAM avec et sans traitement par le KPS à 25 °C. Le chromatogramme du PAM traité est identique à celui du PAM non traité à l'exception d'un pic à 20,4 mL qui est attribué au KPS.

1.3.2. Etude d'un système modèle

Pour cette étude mécanistique, nous avons décidé de travailler sur un système modèle présentant le complexe supramoléculaire de $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ dans un environnement macromoléculaire mais permettant de travailler en solution aqueuse plutôt qu'en hydrogel. Un tel système autorisera la caractérisation

des espèces issues du clivage du biscomplexe par des outils qui ne peuvent pas être utilisés sur un gel (^1H RMN, RPE). Pour cela, nous avons fonctionnalisé des chaînes linéaires de poly(éthylène glycol) (PEG) à une extrémité par un groupement terpyridine (tpy). Il sera dénommé PEGTpy dans la suite de la thèse et présente l'avantage d'être soluble dans l'eau, malgré l'hydrophobie de la terpyridine.

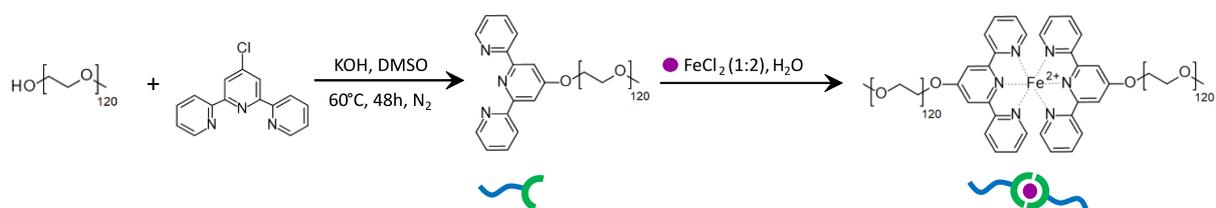
1.3.2.1. PEGTpy : synthèse, caractérisation et complexation avec le Fe(II)

Le PEGTpy est synthétisé de façon similaire au réticulant supramoléculaire à partir de la chloroterpyridine (Tpy-Cl) et de chaînes de monoether de PEG de masse molaire M_n égale à 5 300 g/mol (mesuré en SEC) (Schéma 2).

Dans un ballon maintenu sous atmosphère d'azote, le PEG (10 g, 2,0 mmol) est dissous dans 70 mL de DMSO anhydre avant d'ajouter du KOH fraîchement et finement broyé (0,40 g, 9,9 mmol, 4,9 eq). Après 1 h à 60 °C sous flux d'azote, la Tpy-Cl (0,56 g, 2,1 mmol, 1 eq) est introduite. Après 48h sous agitation à 60 °C, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante puis 30 mL d'eau distillée est ajouté. L'ensemble est mélangé avant d'être extrait trois fois avec 70 mL de CH_2Cl_2 . La phase organique ainsi récupérée est séchée avec du MgSO_4 . Le solvant est évaporé sous vide avant de procéder à la précipitation à froid du produit dans Et_2O (3 L). Le solide obtenu par filtration est séché sur Büchner puis à l'air libre pendant 48 h afin de donner 9.2 g de PEGTpy (rendement = 88 %).

RMN ^1H (400 MHz, D_2O , δ (ppm)) 8,60 (app br d, $J = 4,8$ Hz, 2H, Tpy), 8,31 (br d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Tpy), 8,00 (td, $J = 7,6$ and $1,2$ Hz, 2H, Tpy), 7,62 (s, 2H, Tpy), 7,54 (ddd, $J = 7,2, 5,2$ and $1,2$ Hz, 2H, Tpy), 4,34 (m, PEG), 3,71 (m, PEG-OCH₃), 3,39 (s, 3H, PEG-OCH₃) (Figure 15).

Schéma 2. Synthèse du PEGTpy et sa complexation avec le Fe(II).



La fonctionnalisation du PEG par la terpyridine est vérifiée par RMN ^1H . L'analyse du spectre présenté sur la Figure 15 montre la présence des pics caractéristiques de la terpyridine entre 7 et 9 ppm en plus du signal de la chaîne de PEG à 3,7 ppm. L'intégration du pic correspondant au groupement méthyl terminal permet de déterminer que chacun des pics de la terpyridine intègre pour deux protons ce qui indique que tout le PEG a été transformé en PEGTpy.

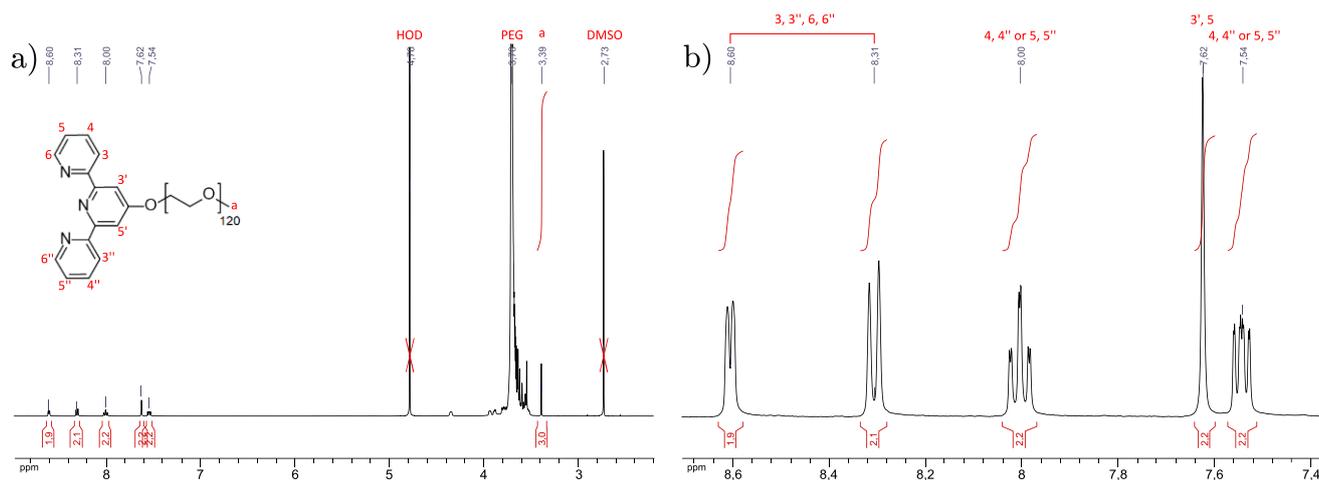


Figure 15. (a) Spectre RMN ^1H du PEGTpy dans le D_2O et (b) zoom sur la zone de la terpyridine.

Le PEGTpy est également caractérisé par spectroscopie UV-Visible en milieu aqueux. La Figure 16 (spectre en gris) présente la signature caractéristique de la terpyridine non-complexée avec deux bandes d'absorption à 236 nm ($\epsilon_{236 \text{ nm}} = 25\,344 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et 277 nm ($\epsilon_{277 \text{ nm}} = 17\,984 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (voir Annexe 3.4).

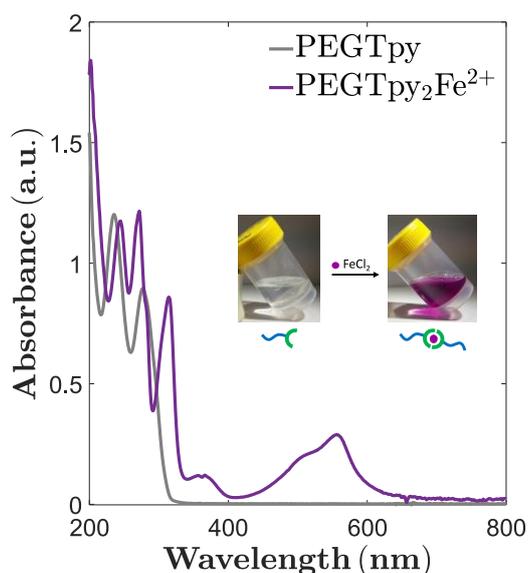


Figure 16. Spectre UV-Visible et aspects d'une solution de PEGTpy à une concentration de $2,5\cdot 10^{-5} \text{ M}$ avant (spectre gris) et après ajout de Fe(II) (spectre violet) à 25°C .

L'ajout de Fe(II) à cette solution de PEGTpy induit une coloration instantanée en violet ainsi que l'apparition d'une bande d'absorption intense à 556 nm ($\epsilon_{556 \text{ nm}} = 10\,925 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 16, spectre en violet). Cette bande caractéristique du transfert de charge du métal vers le ligand au sein du biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ confirme la formation de l'espèce dont nous souhaitons étudier le clivage. Nous remarquons également l'apparition de bandes à 315 et 365 nm et le décalage des bandes

caractéristiques du groupement terpyridine à 244 et 272 nm. Les formes complexée et non-complexée du PEGTpy présentent donc des spectres d'absorbance différents.

Comme le montre la Figure 17, la formation du complexe conduit à une modification des signaux RMN dans la zone de la terpyridine. Les changements les plus importants sont le déblindage du singulet et le blindage du doublet initialement présent à 8,60 ppm. Les déplacements de pic observés sont expliqués par le changement de conformation des anneaux de pyridine lors de la complexation avec le Fe(II)¹⁸.

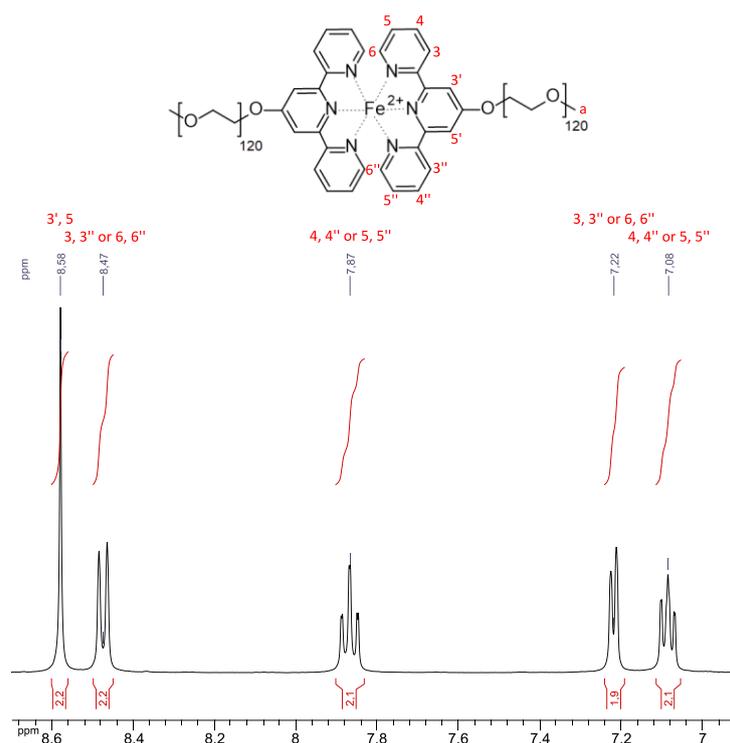


Figure 17. Spectre RMN ¹H du PEGTpy₂Fe²⁺ dans le D₂O. Seule la zone de la terpyridine est présentée ici, le reste du spectre étant inchangé par rapport à la Figure 15. Les intégrations sont calculées par rapport à celle du groupement méthyl terminal non montré ici.

La caractérisation du PEGTpy et du PEGTpy₂Fe²⁺ nous a montré que la spectroscopie UV-Visible et la RMN du proton sont des outils de choix pour caractériser les espèces formées par l'attaque oxydante du KPS sur le complexe.

1.3.2.2. Etude du mécanisme de clivage du complexe par le KPS

Nos précédentes études nous ont montré que le KPS permet de totalement cliver un gel réticulé à partir du bis-complexe [Fe(tpy)₂]²⁺ et qu'il agit uniquement sur les points de réticulation. Le but de cette partie est de déterminer quelles espèces sont obtenues lors de l'action du KPS sur le [Fe(tpy)₂]²⁺ et plus précisément lors de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III), dans le complexe.

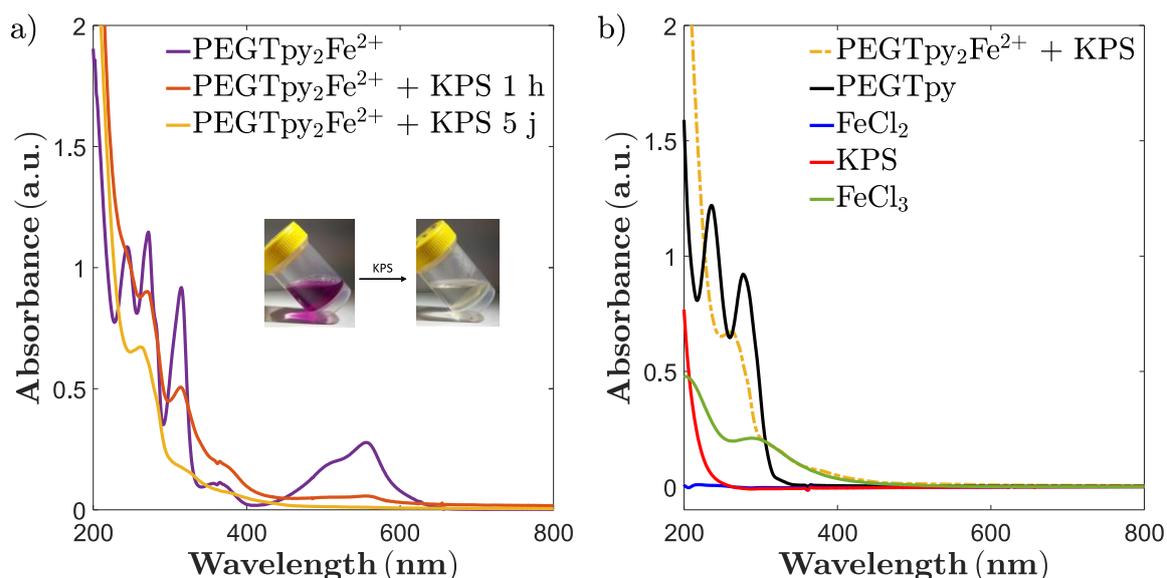


Figure 18. (a) Spectre UV-Visible et aspects d'une solution de $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ avant (spectre en violet) et après ajout de 100 équivalents molaires de KPS (spectres en orange (1 h après l'ajout) et en jaune (5 jours après ajout)). (b) Comparaison du spectre UV-Visible du complexe $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ traité par le KPS avec les spectres du PEGTpy ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), FeCl_2 ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), KPS (10^{-3} M) et FeCl_3 (10^{-4} M).

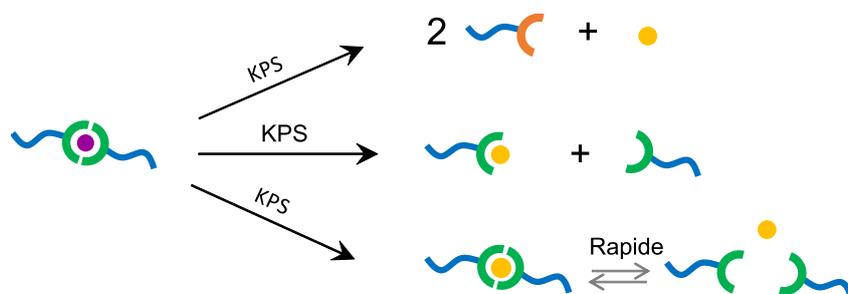
L'ajout de 100 équivalents molaires de KPS à une solution de complexe de $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ entraîne la disparition lente (Annexe 3.5) de la couleur violette au profit d'une coloration jaunâtre. Ce changement de couleur se traduit sur le spectre UV-Visible par la disparition progressive de la bande à 556 nm, responsable de la couleur violette du complexe, et de celle à 316 nm au profit d'une bande à 264 nm (Figure 18 (a)). Il est important de noter que le spectre obtenu est similaire à celui du gel supramoléculaire totalement clivé. Cette nouvelle bande d'absorption à 264 nm est donc bien issue de l'oxydation du Fe(II) dans le biscomplexe avec les terpyridines, indépendamment du système macromoléculaire utilisé. Une comparaison du spectre obtenu avec ceux des produits de départ (PEGTpy , FeCl_2 et KPS) et du FeCl_3 confirme que l'espèce qui absorbe à 264 nm ne correspond à aucun de ces produits, et notamment pas au PEGTpy de départ.

Cette première observation montre que le clivage du complexe par le KPS ne donne pas lieu à la libération en solution de terpyridines dans leur état initial, i.e. avant la complexation. Il est alors nécessaire de pousser davantage notre étude mécanistique afin de mieux identifier les produits formés. Pour simplifier le problème, nous suggérons trois scénarios possibles pour le complexe de $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ après le traitement au KPS. Ces possibilités, qui sont représentées dans le Schéma 3, sont les suivantes :

- Toutes les espèces sont libres en solution, le Fe(III) et les fonctions terpyridines, mais ces dernières ont été modifiées par le traitement au KPS,

- Le Fe(III) et une partie des fonctions terpyridines forment un monocomplexe et le reste des fonctions terpyridines est libre en solution,
- Le Fe(III) et les groupements terpyridines ont formé un biscomplexe qui serait très labile pour permettre un écoulement et une réorganisation des chaînes dans le gel supramoléculaire clivé.

Schéma 3. Possibles états finaux envisagés lors de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) au sein du complexe PEGTpy₂Fe²⁺.



Nous considérons le cas le plus simple ainsi nous n'envisageons pas la possibilité de combiner ces trois cas. Dans la suite de cette partie, nous utiliserons la RMN ¹H afin de tenter de définir laquelle des voies présentées en Schéma 3 correspond au devenir du complexe clivé par le KPS. Nous étudierons également ce qui est reporté dans la littérature à ce sujet. Enfin, nous tenterons d'identifier l'espèce responsable de la bande d'absorbance à 264 nm.

En premier lieu, nous avons utilisé la RMN ¹H pour tenter d'identifier les espèces après oxydation par le KPS.

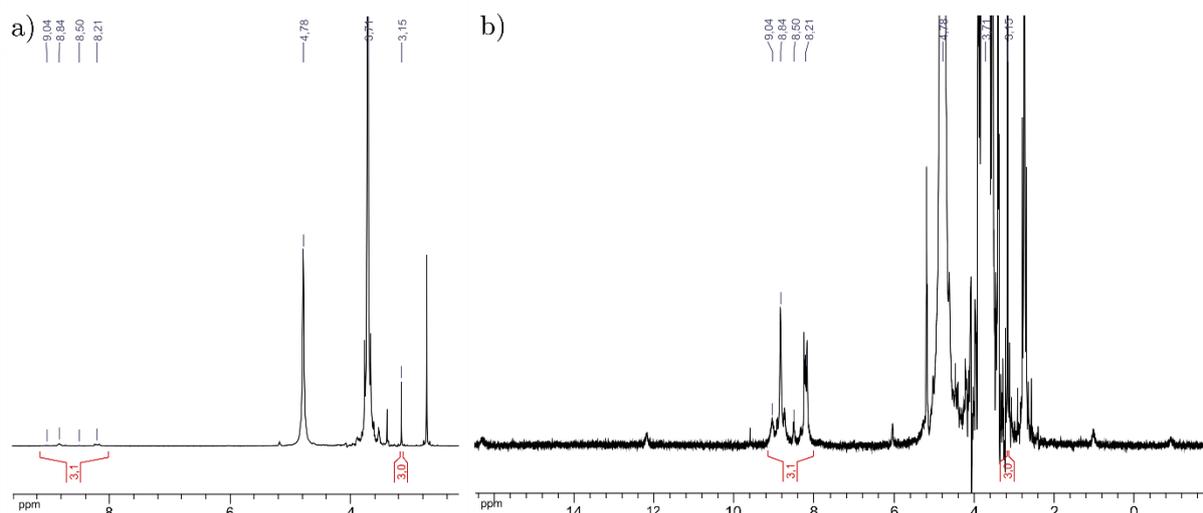


Figure 19. (a) Spectre RMN ¹H général du complexe PEGTpy₂Fe²⁺ 2 jours après l'ajout de 53 équivalents molaires de KPS dans le D₂O et agrandissement du spectre (b).

Sur la Figure 19, les pics caractéristiques de la terpyridine (entre 7 et 9 ppm) disparaissent au profit d'un massif peu intense et qui n'est pas très bien résolu entre 8 et 9 ppm. De plus, des pics larges et

peu intenses apparaissent à 12 ppm, 16 ppm et -1,2 ppm de façon similaire à ce qui a été observé par Santoni *et al.* dans le cadre de terpyridines complexées au ruthénium(III)¹⁹. Les espèces paramagnétiques comme le Ru(III) ou le Fe(III) ont une forte influence sur les déplacements chimiques et la largeur des pics des protons des espèces organiques autour. Dans notre cas, la question est de savoir sur quelle distance se ressent cet effet : est-ce uniquement en étant lié à l'espèce paramagnétique ou sur une échelle de distance plus grande ? En effet, même si une espèce organique n'est pas complexée au Fe(III) paramagnétique, la diffusion pourrait l'amener à s'en rapprocher à une distance suffisamment faible pour impacter le signal de ses protons. Cet effet pourrait aussi bien agir sur les protons des terpyridines que sur ceux de la chaîne de PEG. Or il semble que nous n'observons pas de perte au niveau du pic du PEG. Mais la grande intensité de ce pic ne permet pas vraiment d'apprécier un effet. Ainsi, à ce stade, il est difficile de conclure si le Fe(III) formé par l'oxydation par le KPS du Fe(II) dans le biscomplexe se trouve dans la sphère de coordination du cation ou libre dans la solution.

Face à l'incapacité de répondre de façon directe à notre interrogation en utilisant les techniques qui nous semblaient les plus appropriées, nous avons cherché dans la littérature les études portant sur l'oxydation du complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$. De manière générale, c'est un sujet qui a été très étudié à la fin du 20ème siècle, mais les auteurs se sont concentrés principalement sur la cinétique de la réaction. Il est donc reporté dans la littérature que le complexe entre le Fe(III) et les terpyridines est instable thermodynamiquement. Il est par exemple impossible de former ce complexe en mélangeant directement du Fe(III) et des terpyridines. A la place, le système évolue spontanément vers la formation du complexe de Fe(II). Le seul moyen de former le complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{3+}$ est d'oxyder un complexe de Fe(II) préalablement formé. De cette façon, même si le complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{3+}$ n'est pas thermodynamiquement stable, des raisons cinétiques rendent possible son observation avant sa décomposition²⁰⁻²².

Le complexe de Fe(III) a ainsi pu être observé lors de l'oxydation du $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ par l'ozone O_3 ($E_0 = 1,24-2,01$ V en fonction du pH), le manganèse Mn(IV) (1,22 V) ou Mn(III) (1,54 V), le cobalt Co(III) (1,92 V), l'oxyde de plomb PbO_2 (1,46 V), le sulfate de cérium $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (1,72 V) ou encore le peroxomosulfate PMS (1,8 V) en conditions très acides (0,2 M en H_2SO_4)^{21,23-26}. Dans ces conditions, les auteurs observent une bande d'absorption à 702 nm ($\epsilon_{702 \text{ nm}} = 704 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui serait caractéristique du complexe de Fe(III) et qui disparaît en une vingtaine de minutes²¹. Mais les auteurs ne communiquent pas sur la présence ou non des bandes UV-Visibles de la terpyridine (entre 200 et 300 nm) ni sur l'apparition d'une bande à 264 nm.

Comme nous n'observons pas la bande à 702 nm caractéristique du complexe de Fe(III), même dans les premiers instants de l'oxydation du complexe de PEGTpy₂Fe²⁺ par le KPS, nous avons décidé de refaire les expériences menées par Beller *et al.* en oxydant le complexe par du Ce(SO₄)₂ en milieu acide (H₂SO₄ concentré)²¹. Les résultats en spectroscopie UV-Visible sont présentés sur la Figure 20.

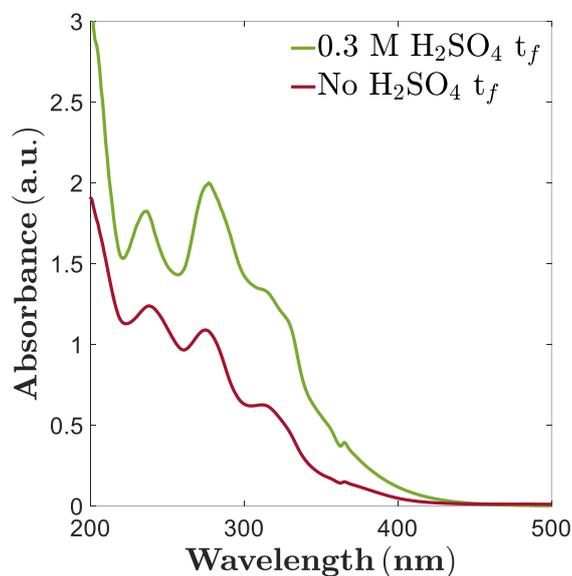


Figure 20. Spectre UV-Visible d'une solution de PEGTpy₂Fe²⁺ à 2,1.10⁻⁶ M 6 heures après l'ajout de 10 équivalents molaires de Ce(SO₄)₂ en présence d'H₂SO₄ ou non.

Une fois que l'oxydant est ajouté, la solution vire instantanément au jaune. Du point de vue de la spectroscopie UV-Visible, aucune bande à 702 nm n'est observée dans les premiers instants de la réaction (Annexe 3.6). Elle ne peut donc pas être utilisée comme un outil pour caractériser le complexe entre le Fe(III) et les terpyridines. Au bout de 6 heures, les solutions de PEGTpy₂Fe²⁺ oxydé par le Ce(IV) en présence d'H₂SO₄ ou non présentent toutes les deux le spectre d'absorption UV-Visible de la terpyridine libre en milieu acide (bandes à 235 nm, 276 nm et 313 nm) (Figure 20). Notons qu'en l'absence d'H₂SO₄ la solution présente un pH égal à 2,24, sûrement du fait de la libération de Fe³⁺ en solution. Dans les deux cas, nous n'avons pas observé la bande à 264 nm qui était visible lors de l'oxydation par le KPS.

Ainsi, l'oxydation par le Ce(SO₄)₂ permet de faire disparaître le complexe de Fe(II) et de libérer les terpyridines et le Fe(III) libres en solution. Il est donc possible de conclure que l'étape d'oxydation du complexe de Fe(II) permet de libérer chaque espèce libre en solution. Mais l'absence de la bande à 264 nm dans le cas du Ce(SO₄)₂ nous renseigne sur le fait que les espèces libres générées par l'oxydation au KPS sont modifiées. Il est possible que le potentiel plus élevé du KPS entraîne une oxydation des terpyridines.

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle l'oxydation au KPS générerait le Fe(III) et des terpyridines libres mais modifiées, nous avons décidé d'utiliser la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) pour caractériser les espèces obtenues après l'oxydation du complexe de PEGTpy₂Fe²⁺ par le KPS. C'est une technique de choix pour notre étude puisqu'elle peut nous permettre de déterminer le champ de ligand dans lequel se trouve un cation de Fe³⁺, c'est-à-dire s'il est en champ fort (en présence de ligand comme la terpyridine) ou en champ faible (en présence de ligand comme H₂O ou Cl⁻) et par conséquent avec quel ligand le Fe(III) est complexé. De plus, comme les terpyridines présentent trois atomes d'azote qui ont un spin nucléaire non nul, la complexation entre les terpyridines et le Fe³⁺ paramagnétique s'accompagne d'une forme de signal très caractéristique. Les mesures réalisées sur une solution de PEGTpy₂Fe²⁺ traité par 15 équivalents de KPS puis gelé à 99,2 K ne présente pas les caractéristiques (forme et position du pic) d'un cation paramagnétique complexé à des terpyridines mais plutôt celles de Fe³⁺ en champ faible. D'ailleurs, le spectre est très semblable à celui obtenu sur une solution de FeCl₂ traité par 18 équivalents de KPS et gelé à 99,0 K (Annexe 3.7). Pour s'assurer que le Fe(III) n'est pas complexé avec les terpyridines, nous comparons le spectre obtenu à celui d'une solution de biscomplexe stable à base de cobalt(II), PEGTpy₂Co²⁺, à 102 K. Le Co²⁺ étant paramagnétique, le spectre du PEGTpy₂Co²⁺ est représentatif d'un cation paramagnétique complexé par des terpyridines. Il correspond donc à ce qui devrait être obtenu pour le PEGTpy₂Fe²⁺ traité par le KPS si le Fe³⁺ formé était complexé avec les terpyridines. Or les spectres du PEGTpy₂Co²⁺ et du PEGTpy₂Fe²⁺ traité sont très différents (Annexe 3.7). Par conséquent, nous pouvons affirmer que l'oxydation du complexe PEGTpy₂Fe²⁺ par le KPS génère les espèces libres en solution à savoir les cations Fe³⁺ et les groupements terpyridines. De cette façon, nous pouvons éliminer les possibilités de former un biscomplexe ou un monocomplexe de Fe(III). Nous retiendrons donc la première voie du Schéma 3 comme étant l'état final obtenu après l'ajout du KPS.

En se basant sur cette conclusion, nous pouvons mieux comprendre les résultats des précédentes caractérisations du complexe de PEGTpy₂Fe²⁺ clivé par le KPS. Tout d'abord, nous sommes attachés à la compréhension de la bande à 264 nm observée en spectroscopie UV-Visible. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la concentration en PEGTpy₂Fe²⁺ + KPS sur cette bande. Une solution de complexe est traitée par 50 équivalents de KPS. Après plusieurs jours, une courbe de calibration UV-Visible est réalisée par différentes dilutions de cette solution.

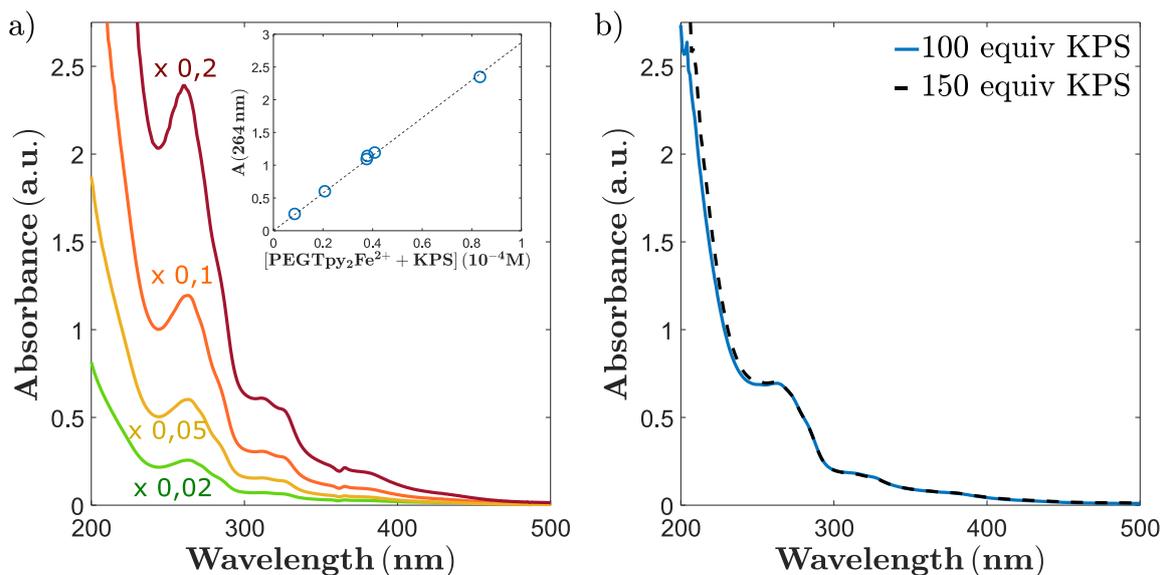


Figure 21. (a) Spectre UV-Visible d'une solution de $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ à $4,0 \cdot 10^{-4}$ M après ajout de 50 équivalents molaires de KPS puis diluée par différents facteurs. La courbe d'étalonnage de la bande à 264 nm en fonction de la quantité de $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ est en encart. (b) Comparaison des spectres UV-Visible d'une solution de $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ à $2,8 \cdot 10^{-5}$ M après ajout de différentes quantités de KPS.

Les résultats de la Figure 21 (a) montrent que la bande d'absorption à 264 nm est d'autant plus intense que la solution est concentrée en complexe et en KPS. Un coefficient d'extinction molaire de $\epsilon_{264 \text{ nm}} = 28\,721 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est ainsi mesuré. Dans un deuxième temps, nous analysons deux solutions ayant la même concentration initiale en complexe mais traitée par différente quantité de KPS. La Figure 21 (b) montre que l'absorption de la bande à 264 nm reste inchangée, peu importe le nombre d'équivalents de KPS utilisé. Ces deux observations suggèrent que la bande à 264 nm est due à l'absorption soit par le PEGTpy soit par le Fe(III) libérés par l'oxydation du complexe de Fe(II) et qu'il est possible de remonter précisément à la concentration en espèce clivée.

Une étude complémentaire montre que l'ajout de KPS à une solution de PEGTpy ne permet pas d'obtenir la bande d'absorption à 264 nm car les bandes visibles sont celles caractéristiques du PEGTpy en milieu acide (bandes à 235 nm, 276 nm et 313 nm) (Figure 22 (a)). Par contre, l'ajout de PEGTpy à une solution de FeCl_2 oxydée par le KPS donne lieu à une bande à 267 nm. Ces résultats laissent à penser que la bande d'absorption à 264 nm pourrait être due à la présence de fonctions terpyridines libres mais oxydées par le KPS dont l'action a été catalysée par la présence du fer. Ce type de catalyse par le fer a d'ailleurs été observé dans la littérature^{27,28}.

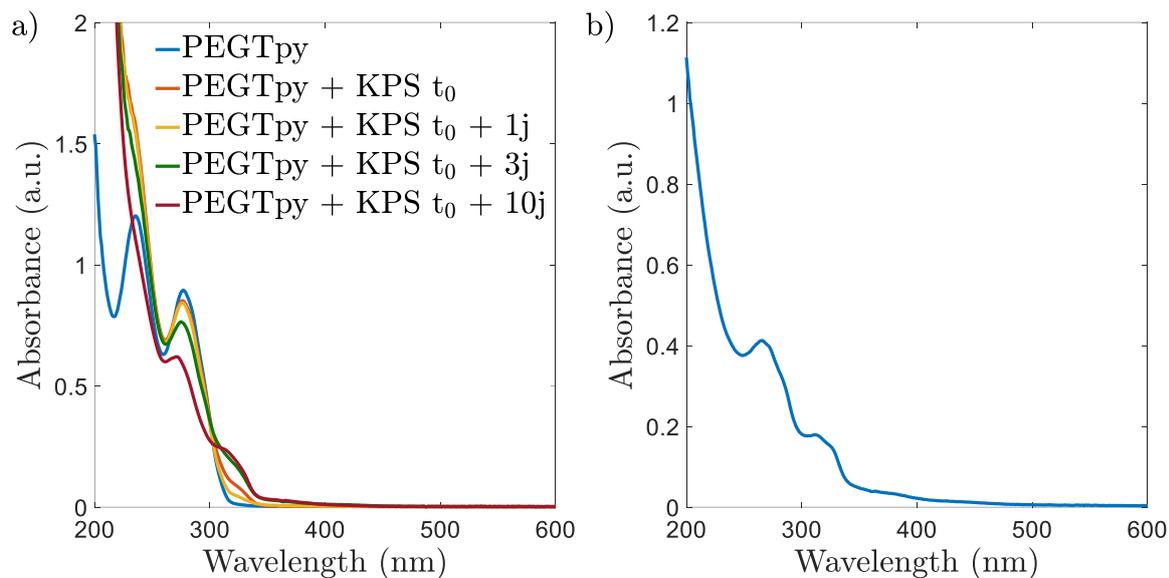


Figure 22. (a) Spectre UV-Visible d'une solution de PEGTpy à $5,0 \cdot 10^{-5}$ M après ajout de 140 équivalents molaires de KPS après plusieurs jours. (b) Spectre UV-Visible d'une solution de FeCl_2 ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) à laquelle a été ajouté 40 équivalents molaires de KPS puis du PEGTpy (2 équivalents molaires par rapport au Fe(II)) 6 jours plus tard.

De même, la Figure 23 (a) représente l'effet du KPS sur le spectre RMN du PEGTpy (courbe supérieure en rouge). Les pics de la terpyridine sont toujours présents mais ils sont décalés par rapport au PEGTpy seul. La comparaison de ce spectre avec celui du PEGTpy en milieu acide indique que le décalage observé est dû à une acidification du milieu. Cette acidification est causée par l'oxydation de l'eau par le KPS.

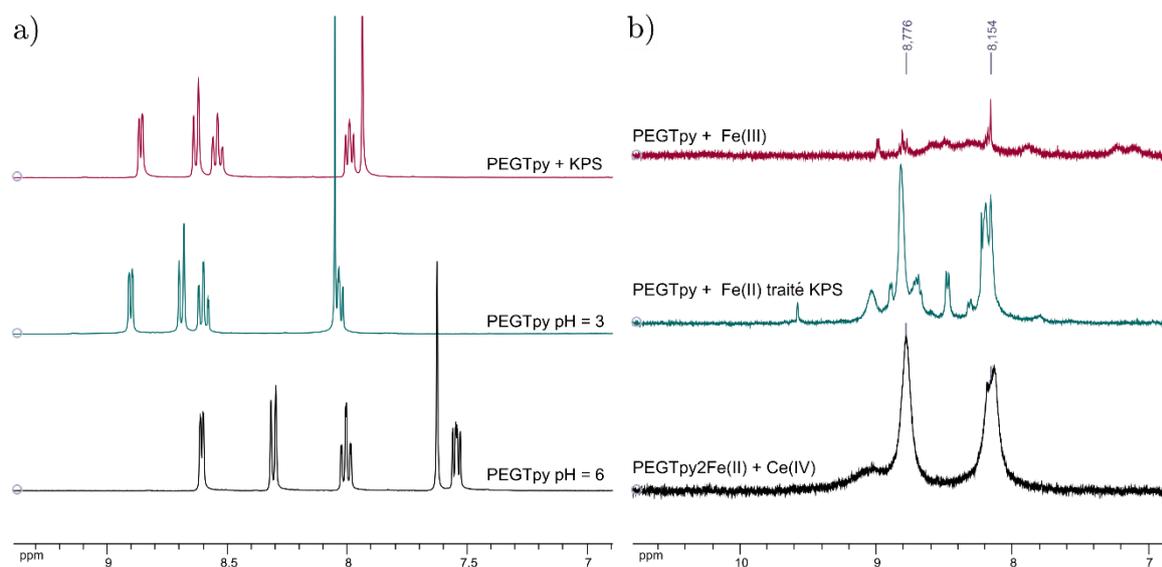


Figure 23. (a) Comparaison des spectres RMN ^1H (uniquement dans la zone de la terpyridine) du PEGTpy dans le D_2O en présence de KPS et à différents pH. (b) Comparaison des spectres RMN ^1H (uniquement dans la zone de la terpyridine) dans le D_2O du PEGTpy en présence de FeCl_3 , de l'ajout de PEGTpy sur une solution de Fe(II) oxydée par 40 équivalents de KPS et du $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ après traitement au $\text{Ce(SO}_4)_2$ (10 équivalents).

L'analyse RMN du complexe clivé est caractérisée par la disparition des pics de la terpyridine au profit de massifs peu intenses et mal résolus entre 7 et 9 ppm. Précédemment, nous n'avions pas pu conclure si cette disparition, attribuée à l'effet paramagnétique du Fe(III), était due à la complexation des terpyridines avec le Fe(III) ou bien à la diffusion du Fe(III) au voisinage des terpyridines. Pour clarifier ce point, nous avons voulu étudier l'effet du Fe(III) sur le PEGTpy dans différents environnements. La Figure 23 (b) compare les spectres obtenus par oxydation du complexe de PEGTpy₂Fe²⁺ par le Ce(SO₄)₂ à ceux obtenus par ajout de PEGTpy à une solution de FeCl₃ ou à une solution de FeCl₂ oxydé par 40 équivalents de KPS. Dans les trois cas, nous observons des massifs peu résolus et peu intenses aux mêmes déplacements chimiques. Ces massifs sont similaires à ceux observés sur le complexe de PEGTpy₂Fe²⁺ clivé par le KPS. Dans tous les cas, la présence de Fe(III) dans la solution diminue drastiquement la résolution des pics de la terpyridine. Or nous savons de par la littérature qu'il est impossible de former le complexe de [Fe(tpy)₂]³⁺ par simple mélange des terpyridines et du Fe(III)²⁰⁻²². Nous savons également de par l'UV-Visible que l'oxydation au Ce(SO₄)₂ permet d'obtenir les espèces libres en solutions (Figure 20). Ainsi, cela nous permet de conclure que (i) le clivage total du complexe de PEGTpy₂Fe²⁺ par le KPS libère des espèces libres en solution et (ii) que la présence du Fe(III) libre en solution induit un élargissement des pics de la terpyridine.

L'étude mécanistique que nous avons menée dans cette partie nous a permis de conclure que notre postulat de départ était justifié. Lorsque le KPS oxyde le Fe(II) en Fe(III) au sein du complexe de coordination qui est la base du réticulant supramoléculaire, le complexe se défait totalement. Les terpyridines sont alors libérées en solution tout comme le Fe(III) mais leur nature chimique est modifiée. Cette étude nous a aussi renseigné sur la possibilité de quantifier les terpyridines présentes dans la solution une fois le complexe clivé. Ceci peut s'avérer très utile pour la compréhension de la structure d'un gel supramoléculaire grâce à l'étude de la solution de polymère obtenue par son clivage total.

2. Clivage du gel supramoléculaire par électrochimie

Nous avons pu montrer précédemment qu'il était possible de cliver le gel supramoléculaire en oxydant le Fe(II) en Fe(III) par l'action d'un oxydant chimique tel que le persulfate de potassium. Mais nous avons également mis en évidence que l'utilisation du KPS engendrait une modification des signatures spectroscopiques des terpyridines due à une probable modification de la structure chimique de celles-ci. D'autre part, la présence de réactions secondaires comme l'oxydation de l'eau complexifie l'étude

de notre système et rend plus difficile la réversibilité du clivage du gel. C'est la raison pour laquelle nous souhaitons utiliser l'électrochimie pour cliver le gel supramoléculaire dans un environnement mieux contrôlé et pouvoir ainsi démontrer la réversibilité du système.

Dans la littérature, l'électrochimie a déjà été utilisée pour oxyder le cation métallique au sein d'un biscomplexe $[M(\text{tpy})_2]^{2+}$ ²⁹⁻³¹. Cependant, la plupart des études portent sur des petites molécules de biscomplexe ou des solutions d'oligomères mono ou bi-fonctionnalisés par des terpyridines et pouvant former des films de polymère^{32,33}. Ces systèmes ont notamment attiré l'intérêt des chercheurs pour élaborer des dispositifs électrochromiques. Ainsi, peu d'études ont utilisé l'électrochimie sur des hydrogels réticulés grâce au complexe $[M(\text{tpy})_2]^{2+}$ et celles-ci avaient pour but principal de déterminer le potentiel électrochimique des espèces présentes dans le gel^{5,7}. Par contre, il est important de noter que ce type de *stimulus* a été utilisé pour réaliser une transition sol-gel de matériaux réticulés de façon temporaire par d'autres types de complexes métalliques³⁴⁻³⁶.

De façon similaire à la première partie de ce chapitre, l'objectif de cette seconde partie est d'utiliser l'électrochimie comme un outil pour cliver le gel supramoléculaire tout en s'attachant à la compréhension des espèces formées.

2.1. Matériel et méthode

L'étude électrochimique est réalisée sur des systèmes supramoléculaires sous la forme de gel ou de solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ présenté plus tôt dans ce chapitre.

Etude sur les gels

Dans un premier temps, des disques de gels sont caractérisés par voltamétrie cyclique dans une cellule faite-maison composée d'une électrode transparente recouverte d'oxyde d'indium-étain (ITO) sur laquelle se superpose trois couches de puits d'isolant en silicone (9 mm de diamètre, Press-to-sealTM, Invitrogen). L'électrode d'ITO en bas de la cellule est utilisée comme électrode de travail sur laquelle l'échantillon de gel est pressé. Le système est complété par un fil de platine (1 mm de diamètre) servant de contre-électrode ainsi que d'une électrode de référence d'Ag/AgCl (fil d'argent de 1 mm de diamètre recouvert d'une couche de chlorure d'argent). L'étude par voltamétrie cyclique des gels est réalisée dans une solution de chlorure de potassium (KCl, 0,1 M) pour évaluer la courbe intensité-potential des gels.

Cette cellule est également utilisée pour électrolyser des échantillons de gel supramoléculaire dans une solution de complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1 mM), formé à partir de ruthénium (II) et de trois bipyridines, en présence de 0,1 M de KCl. Ici, la cellule est fermée à l'aide d'une deuxième électrode d'ITO servant

à la fois de contre-électrode et de référence. Les échantillons de gel ont été préalablement gonflés jusqu'à l'état d'équilibre dans une solution à 0,1 M en KCl en présence ou en l'absence de 1mM de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Une première voltamétrie cyclique est réalisée pour identifier la vague d'oxydation du Ru^{2+} dans ce système à seulement deux électrodes. La solution de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est ensuite électrolysée en appliquant un courant anodique constant au niveau de l'électrode inférieure en ITO. Le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ oxydé permet alors l'électrolyse du gel par diffusion à travers celui-ci. L'expérience est arrêtée lorsque le gel s'est complètement décoloré. Du fait de l'épaisseur du gel, il est nécessaire de retourner le gel en cours d'électrolyse pour atteindre cet état final.

Etude en solution

Des solutions de 5 mL de différents composés du fer ($\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$, FeCl_3) sont étudiées en présence de KCl (0,1 M) grâce à un montage à trois électrodes réalisé dans une cellule en verre. Un fil de platine (1 mm de diamètre) est utilisé comme contre-électrode en parallèle d'une électrode de travail en carbone vitreux (3 mm de diamètre, CH Instruments) et de l'électrode de référence d'Ag/AgCl présentée ci-dessus.

5 mL de solution du complexe $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ sont également électrolysés en présence de 0,1 M de KCl par application d'un potentiel constant dans une cellule en Teflon IKA divisée en deux compartiments séparés par un fritté de verre (10-16 μm) présentant trois électrodes : deux grilles d'or (2 cm^2) qui sont utilisées comme anode et cathode et l'électrode de référence d'Ag/AgCl. Dans un compartiment, la solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ subit une oxydation alors que dans l'autre compartiment une solution de ferricyanure de potassium ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) à la même concentration subit une réduction. Une fois que la solution contenue dans le compartiment de l'anode est totalement décolorée, l'expérience est arrêtée et les solutions sont récupérées pour être analysées par spectroscopie UV-Visible et RMN ^1H (une lyophilisation est nécessaire afin de solubiliser le polymère dans du D_2O).

2.2. Clivage du gel par électrochimie

Dans un premier temps, une voltamétrie cyclique est effectuée sur un gel réticulé à 0,1 mol% avec le réticulant supramoléculaire. Cette étape a pour but d'évaluer le potentiel électrochimique du complexe et donc les conditions optimales à appliquer pour effectuer une oxydation totale des points de réticulation du gel.

Le voltamogramme de la Figure 24 présente un pic d'oxydation à 0,77 V VS Ag/AgCl ainsi qu'un pic de réduction peu visible vers 0,70 V VS Ag/AgCl. Ces valeurs sont proches du potentiel standard mesuré dans la littérature sur le complexe de $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$: par exemple, l'équipe de Chen mesure $E_0 = 0,92 \text{ V}$

par rapport à Ag/AgCl^{22,37}. Cela nous permet d'estimer à 0,74 V VS Ag/AgCl le potentiel du complexe de [Fe(tpy)₂]²⁺ dans le gel supramoléculaire.

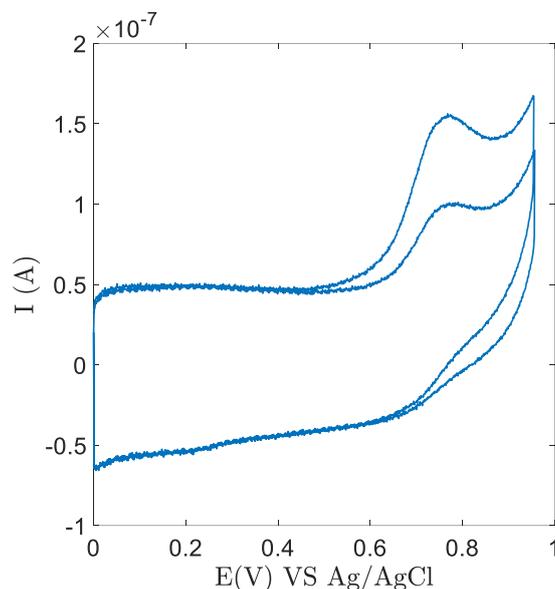


Figure 24. Voltamogramme cyclique (2 cycles) obtenu sur un gel réticulé avec 0,1 mol% de réticulant supramoléculaire et immergé dans une solution de KCl à 0,1 M. Vitesse de balayage $V = 0,01$ V/s. Electrodes : ITO / Pt / Ag/AgCl

La faible intensité du pic de réduction ajoutée au fait que le pic d'oxydation au deuxième cycle est moins intense qu'au premier cycle semblent indiquer que l'oxydation du complexe n'est pas totalement réversible. En effet, l'espèce formée lors de l'oxydation du Fe(II) au sein du biscomplexe ne permet pas de reformer autant de complexe qu'il y avait initialement.

D'autre part, la charge générée par l'oxydation du complexe est très faible (de l'ordre de 0,8 μ C) et donc une faible proportion de complexe a été adressée (de l'ordre de $8 \cdot 10^{-12}$ mol soit environ 0,008 % du réticulant supramoléculaire contenu dans le gel). Cela s'explique par le fait que l'oxydation se fait sur une couche de quelques nanomètres à la surface de l'électrode. Il est donc nécessaire de convoyer l'oxydation dans le gel d'une autre façon en utilisant par exemple une navette qui pourra être oxydée à la surface de l'électrode, diffuser dans le gel puis oxyder à son tour le Fe(II) des points de réticulation situés au cœur du gel (Figure 25). Pour cela, nous avons choisi de travailler avec le triscomplexe entre du ruthénium (II) et des bipyridines, [Ru(bpy)₃]²⁺, dont le potentiel standard est mesuré à 1,00 V VS Ag/AgCl.

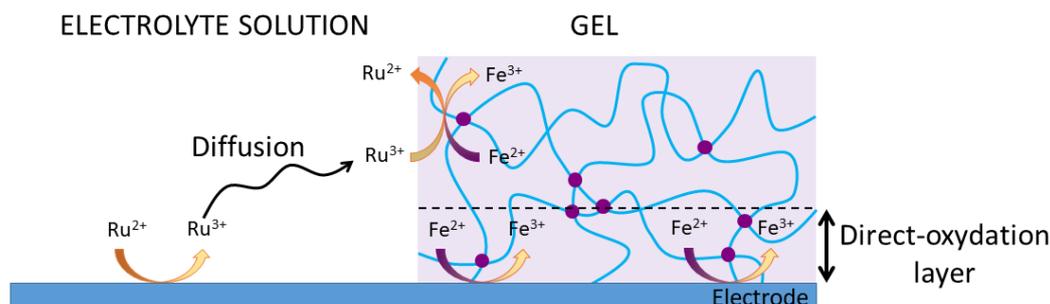


Figure 25. Schéma représentant l'importance de la navette pour oxyder le complexe supramoléculaire au cœur du gel, i.e. au-delà de la couche d'oxydation direct du Fe(II) par l'électrode qui ne mesure que quelques nanomètres.

Pour l'oxydation totale du gel supramoléculaire, nous décidons de travailler en immergeant le gel dans une solution aqueuse contenant 1 mM de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et 0,1 M de KCl. Le système d'électrodes choisi est composé de deux électrodes d'oxyde d'indium-étain (ITO) qui ferment le réacteur de façon hermétique afin de limiter l'évaporation et de permettre le suivi optique de la réaction (Figure 26).

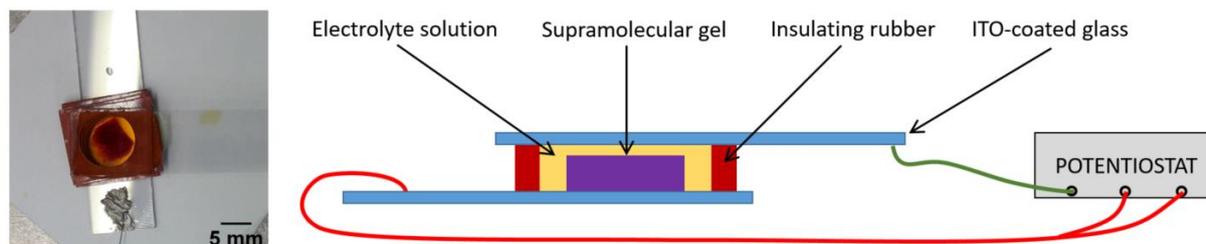


Figure 26. Montage expérimental (en photo à gauche et coupe schématique à droite) utilisé pour l'oxydation totale du gel supramoléculaire.

Une première cyclovoltamétrie permet d'identifier qu'un courant de $10 \mu A$, correspondant à un potentiel de 1,6 V, est suffisant pour oxyder la navette de Ru(II). Une chronopotentiométrie est alors réalisée avec un courant anodique de $20 \mu A$ appliqué pendant 4 h. Comme le montre la Figure 27, le gel subit une transition de couleur du violet (caractéristique du complexe de $[Fe(tpy)_2]^{2+}$) au jaune (caractéristique de la solution de navette utilisée). D'un point de vue des propriétés mécaniques, le gel perd également sa forme au profit d'une solution visqueuse.

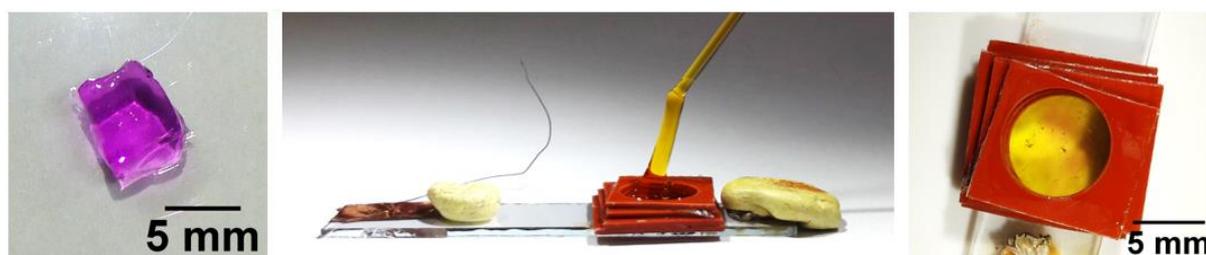


Figure 27. Le gel supramoléculaire avant (à gauche) et après (au centre) oxydation totale par électrochimie. Aspect du gel après ajout de $FeCl_2$ (à droite).

En connaissant la concentration initiale en réticulant supramoléculaire et en estimant le volume du gel, il est possible d'estimer la quantité de matière de complexe à oxyder. La quantité estimée est de l'ordre de 10^{-8} mol et devrait être oxydée en une dizaine de minutes seulement, ce qui n'est pas le cas de l'expérience réalisée ici. Ceci signifie que le rendement de l'oxydation n'est pas optimal : en effet, il est nécessaire de produire une très grande quantité de Ru(III) pour induire l'oxydation du biscomplexe dans toute l'épaisseur du gel. Cela pourrait s'expliquer par la lente diffusion du ruthénium oxydé vers les sites de Fe(II) à oxyder.

Afin d'évaluer la réversibilité de ce clivage, la solution visqueuse obtenue est en partie rincée avec une petite quantité d'eau distillée avant d'être mise en contact avec une solution fraîchement préparée de FeCl_2 . Au contact du Fe(II), le gel clivé ne reprend ni sa couleur violette ni sa tenue mécanique, même après quelques jours (Figure 27). Il semblerait qu'il y ait une certaine irréversibilité de l'oxydation totale du gel supramoléculaire. Cette impossibilité de reformer des biscomplexes pourrait s'expliquer par (i) la faible diffusion des chaînes de polymère porteuses de fonctions terpyridines dans une solution concentrée de polymère (8 wt%) et par (ii) la faible concentration des terpyridines dans le gel (0,2 mol% par rapport au monomère). Ces deux phénomènes diminueraient la probabilité de rencontre des différents éléments constitutifs du point de réticulation supramoléculaire.

Afin de vérifier cette hypothèse et de mieux comprendre notre système, nous reprenons notre système modèle de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ précédemment présenté. Les voltamogrammes d'une solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ (1 mM) et de FeCl_3 en présence de KCl (0,1 M) sont comparés en Figure 28.

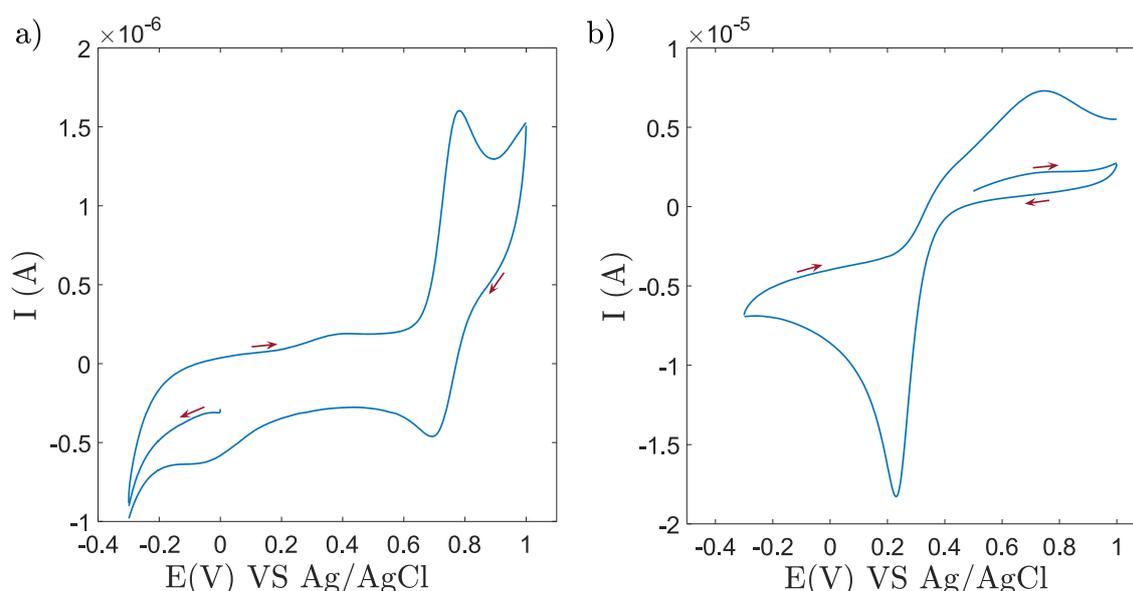


Figure 28. (a) Voltamogramme cyclique obtenu sur une solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ (1 mM) et contenant 0,1 M de KCl. Le premier segment a lieu de 0 V à -0,3 V puis de -0,3 V à 1 V et enfin de 1 V à -0,3 V. $V = 0,01$ V/s. (b) Voltamogramme cyclique obtenu sur une solution de FeCl_3 (5 mM). Le premier segment a lieu de 0,5 V à 1 V puis de 1 V à -0,3 V et enfin de -0,3 V à 1 V. $V = 0,01$ V/s. Electrodes : Carbone vitreux / Pt / Ag/AgCl.

Le PEGTpy₂Fe²⁺ présente un pic d'oxydation à 0,77 V VS Ag/AgCl et un pic de réduction à 0,68 V VS Ag/AgCl. Ainsi, le potentiel standard du couple PEGTpy₂Fe²⁺/ PEGTpy₂Fe³⁺ est évalué à E₀ = 0,88 V VS Ag/AgCl. Ce potentiel est plus élevé que celui du couple Fe²⁺/Fe³⁺ mesuré sur une solution de FeCl₃ (E₀ = 0,46 V VS Ag/AgCl) (Figure 28 (b)). Ce décalage vers les potentiels plus élevés est attribué à la grande stabilité du complexe formé entre le Fe(II) et les terpyridines²². Le complexe présente donc le même potentiel d'oxydation dans la solution de PEGTpy₂Fe²⁺ et dans le gel.

Le pic de réduction du complexe PEGTpy₂Fe³⁺ est ici plus facile à distinguer que lors de l'étude électrochimique effectuée sur le gel mais il présente une plus faible amplitude que le pic d'oxydation. Ceci signifie que le processus d'oxydation du complexe de Fe(II) n'est pas totalement réversible.

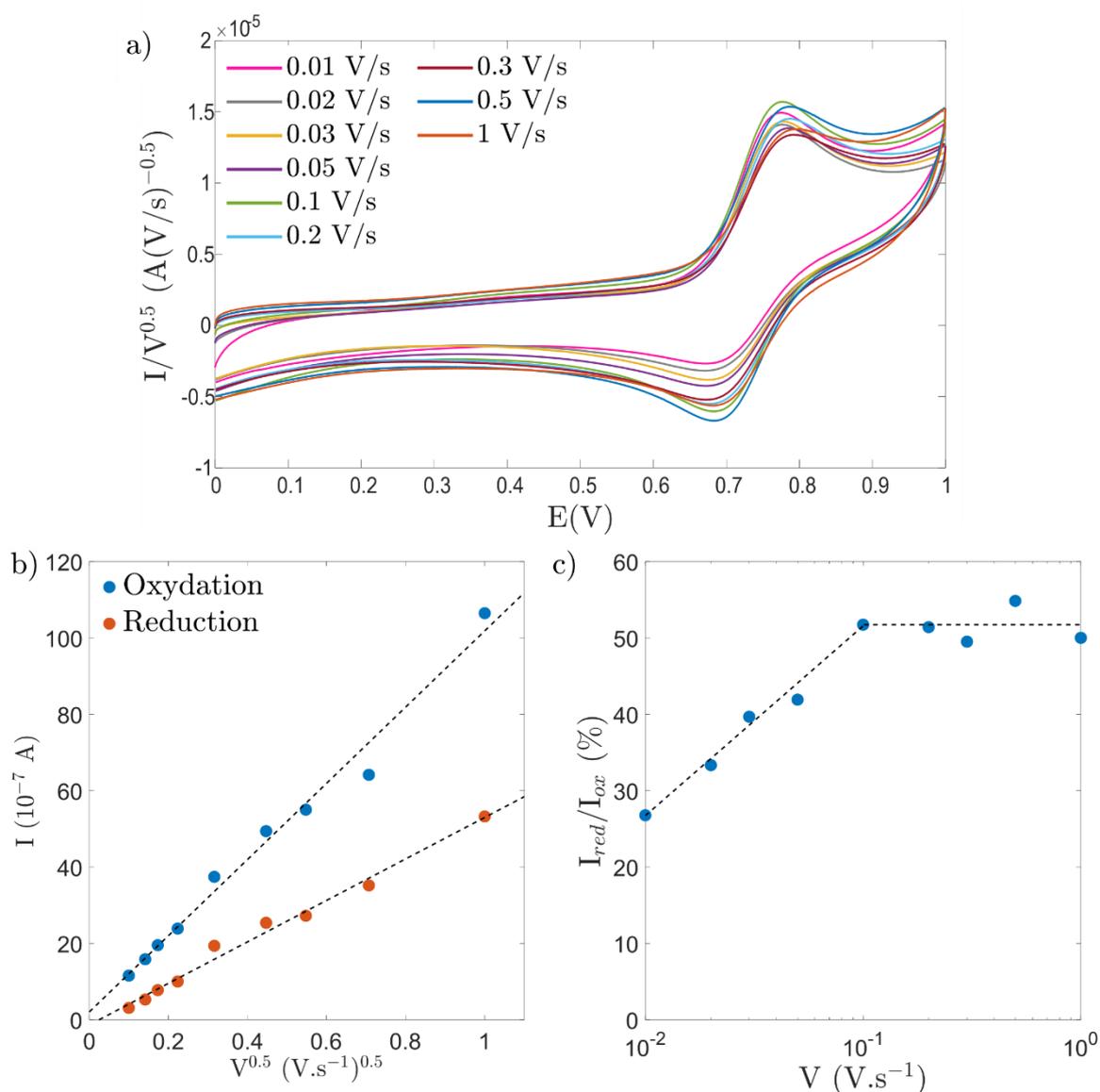


Figure 29. (a) Voltamogramme cyclique réalisé sur une solution de PEGTpy₂Fe²⁺ (1 mM) en présence de 0,1 M de KCl à différentes vitesses de balayage. Le courant est normalisé par la racine de la vitesse de balayage. (b) Amplitude des pics d'oxydation et de réduction du complexe de PEGTpy₂Fe²⁺ en fonction de la racine de la vitesse de balayage. (c) Rapport entre l'amplitude du pic de réduction et du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage.

Sur la Figure 29 (b), la linéarité de l'intensité aux pics d'oxydation et de réduction du PEGTpy₂Fe²⁺ avec la racine de la vitesse de balayage indique que le processus est contrôlé par la diffusion des espèces jusqu'à l'électrode. A partir de la valeur de la pente et de l'équation de Randles-Sevcik présentée ci-dessous, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion du PEGTpy₂Fe²⁺ : $D(\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}) = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$$I_{\text{oxydation}} = 0,4463 nFS_{\text{électrode}}C \times \sqrt{\frac{nFVD(\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+})}{RT}}$$

Avec n le nombre d'électrons échangés pendant la réaction (ici 1), F la constante de Faraday (96 485 C.mol⁻¹), S la surface de l'électrode utilisée, C la concentration en PEGTpy₂Fe²⁺ et V la vitesse de balayage.

Cette valeur est proche de celle trouvée par Chen en conditions acides (0,52 M en H₂SO₄) et sur des molécules plus courtes²². Le système macromoléculaire ne semble pas gêner la diffusion des espèces jusqu'à la surface de l'électrode. Il ne limite donc pas les réactions d'oxydoréduction qui sont en jeu.

La Figure 29 (b) montre aussi que les pentes pour l'oxydation et la réduction ne sont pas les mêmes, ce qui corrobore l'observation d'une différence d'amplitude entre les pics d'oxydation et de réduction du PEGTpy₂Fe²⁺ sur la Figure 28 (a). Ceci est dû à la décomposition du complexe de PEGTpy₂Fe³⁺ qui est instable thermodynamiquement²⁰⁻²².

Comme le présente la Figure 29 (c), le rapport entre l'amplitude des pics de réduction et d'oxydation de PEGTpy₂Fe²⁺ croît avec la vitesse de balayage jusqu'à atteindre un plateau à 51 %. Cette transition est directement liée à la cinétique de décomposition du complexe de Fe(III). En dessous de 0,1 V/s, la vitesse de balayage est assez lente pour laisser le temps au complexe de se décomposer partiellement avant sa réduction. L'amplitude du pic de réduction qui est directement proportionnelle à la quantité d'espèce réduite est donc bien plus faible que celle du pic d'oxydation. Au-delà de 0,1 V/s, la vitesse de balayage est alors trop rapide pour permettre de voir la décomposition : le complexe de PEGTpy₂Fe³⁺ n'a pas le temps de se décomposer, il y a donc une réversibilité totale de l'oxydation. D'ailleurs, une mesure similaire réalisée sur de la ferroïne, [Fe(phen)₃]²⁺, dont l'oxydation est réversible à des pH supérieurs à 5³⁸, se traduit également par un plateau du rapport des amplitudes d'oxydation et de réduction à 64 % en fonction de la vitesse de balayage (Annexe 3.8).

Il est alors possible d'estimer une cinétique de réaction de décomposition du PEGTpy₂Fe³⁺. Nous trouvons une constante cinétique de l'ordre de $k \sim 4 \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à un temps de vie du complexe de l'ordre de $\tau \sim 0,3 \text{ s}$, valeur plus élevée que la constante de décomposition évaluée par spectrophotométrie par Chen *et al.* $k \sim 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour [Fe(tpy)₂]³⁺ en milieu acide²².

Ainsi, le complexe formé par l'oxydation du $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ se décompose rapidement par rapport à la durée de la mesure. Ceci explique donc pourquoi le pic d'oxydation au cours du deuxième cycle de la voltamétrie cyclique effectuée sur le gel supramoléculaire (Figure 24) est moins intense que pendant le premier cycle.

L'interrogation qui reste toujours en suspens est de savoir en quoi se décompose exactement le complexe de $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{3+}$. La Figure 28 (a) présente un pic de réduction large vers $-0,1$ V VS Ag/AgCl. Or ce pic n'est pas présent sur le premier segment du voltamogramme, quand le complexe de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ n'a pas encore été oxydé. De plus, le fait qu'il soit d'autant plus intense que la vitesse de balayage est faible et donc que le complexe de Fe(III) a eu le temps de se décomposer indique que ce pic de réduction est lié aux espèces issues de la décomposition du Fe(III) (Figure 30 (a)). La comparaison avec le voltamogramme du FeCl_3 (Figure 28 (b)) nous indique que ce pic non attribué ne correspond pas à la réduction du FeCl_3 ou du $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. D'autre part, son potentiel est trop élevé pour correspondre aux pics de réduction de la terpyridine ($E_{\text{red}} < -1$ V)^{7,39,40}. Afin d'avoir accès à plus d'information sur ce dernier, nous avons étudié le voltamogramme cyclique du complexe de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ en présence d'un excès de ligand.

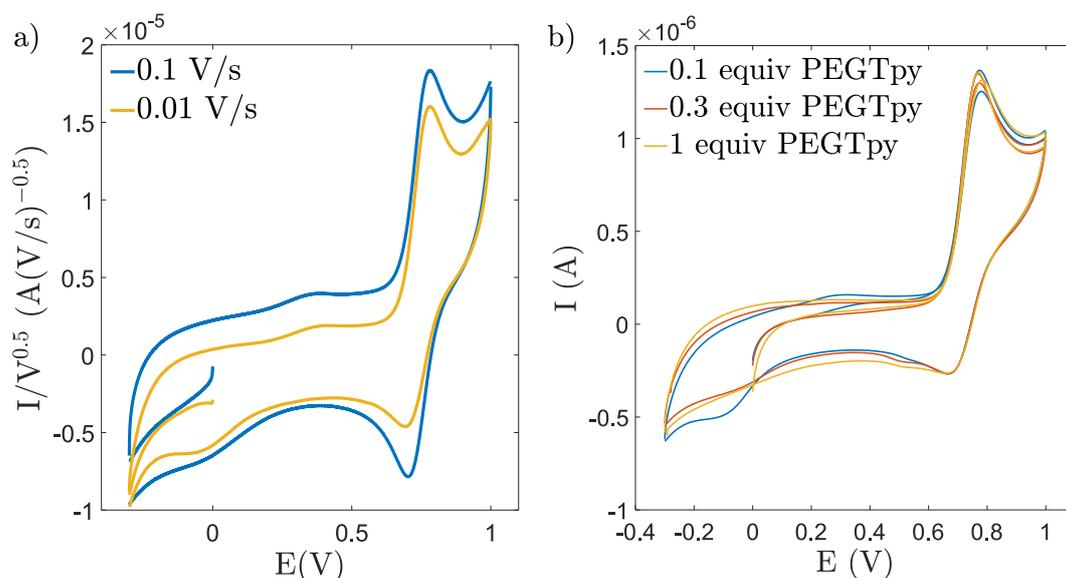


Figure 30. (a) Voltamogramme cyclique obtenu sur une solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ (1 mM) et contenant 0,1 M de KCl à différentes vitesses de balayage. Le premier segment a lieu de 0 V à -0,3 V puis de -0,3 V à 1 V et enfin de 1 V à -0,3 V. (b) Voltamogramme cyclique obtenu sur une solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ (1 mM) et contenant 0,1 M de KCl en présence d'un excès croissant de ligand PEGTPy (nombre d'équivalents par rapport au complexe $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$). Le premier segment a lieu de 0 V à 1 V puis de 1 V à -0,3 V et enfin de -0,3 V à 1 V. $V = 0,01$ V/s. Electrodes : Carbone vitreux / Pt / Ag/AgCl.

La Figure 30 (b) montre que l'intensité du pic de réduction à $-0,1$ V diminue progressivement au profit de l'apparition d'un nouveau pic de réduction à $0,49$ V VS Ag/AgCl, proche du pic de réduction du $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{3+}$. Le premier pic est donc représentatif d'une espèce issue de la décomposition du $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{3+}$ qui peut complexer avec le ligand PEGTPy après sa réduction. Ce serait donc une forme

de Fe(III). Dans le cas de la ferroïne ou d'un triscomplexe entre Fe(II) et bipyridine, certains auteurs ont identifié la formation d'une espèce dimérique faisant intervenir deux atomes de fer pontés par un oxygène^{22,38}. Nous pourrions supposer qu'une telle espèce puisse se former dans notre cas. Malheureusement, il est difficile d'aller plus loin dans l'identification de ce pic et des produits issus de la décomposition du complexe de Fe(III) par la voie électrochimique seule. Nous réalisons alors l'électrolyse complète d'une solution de PEGTpy₂Fe²⁺ (1 mM) afin de pouvoir utiliser la spectroscopie UV-Visible et la RMN comme outils d'identification.

Pour cela, une chronoampérométrie à un potentiel de 0,75V pendant 2,1 h dans un montage à deux compartiments permet d'obtenir une solution de couleur saumon au niveau de l'anode. Le voltamogramme réalisé sur cette solution et présenté en Figure 31 se caractérise par une oxydation à 0,57 V VS Ag/AgCl et une réduction à -0,14 V VS Ag/AgCl. Il semblerait que ces pics correspondent à une forme du couple Fe²⁺/Fe³⁺. L'absence de pic d'oxydation sur le premier segment (de 0,5 V à 1 V) nous renseigne alors sur le fait que tout le fer présent dans la solution est au degré d'oxydation III. Le complexe a donc bien été oxydé dans sa totalité.

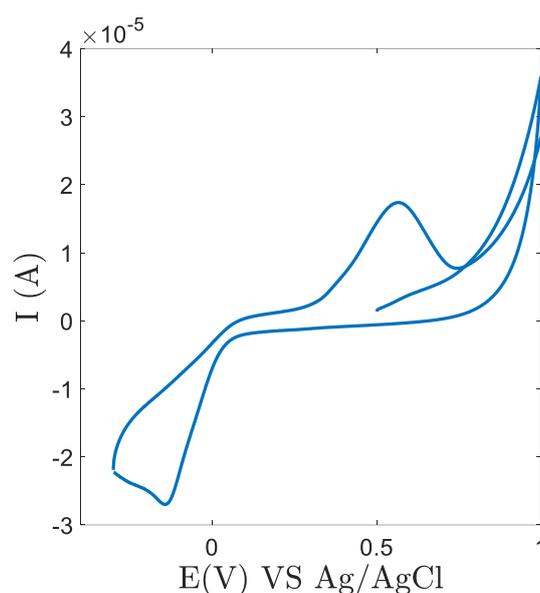


Figure 31. Voltamogramme cyclique obtenu sur une solution de PEGTpy₂Fe²⁺ (1 mM) et contenant 0,1 M de KCl Après une électrolyse de 2,1 h au potentiel de 0,75 V. Le premier segment a lieu de 0,5 V à 1 V puis de 1 V à -0,3 V et enfin de -0,3 V à 1 V. V = 0,1 V/s. Electrodes : Carbone vitreux / Pt / Ag/AgCl.

Les analyses par spectroscopie UV-Visible et RMN ¹H menées sur la solution électrolysée et présentées en Figure 32 confirment ce résultat avec notamment l'absence de la bande d'absorption à 556 nm. La solution électrolysée possède des bandes d'absorption proches de celles de la terpyridine libre mais avec quelques différences comme la présence de bandes multiples à 280 et 315 nm et le décalage de la première bande vers les basses longueurs d'onde (224 nm au lieu de 236 nm). De même, le spectre RMN ¹H de la solution électrolysée présente des massifs, qui intègrent pour les cinq protons portés par

la terpyridine, de forme similaire à ceux de la terpyridine libre. Ces massifs sont déblindés par rapport à ceux de la terpyridine libre ou complexée et certains se chevauchent. Toutefois la position relative du singulet par rapport aux autres massifs semble indiquer que le PEGTpy est sous sa forme non-complexée. Il se pourrait que nous soyons en présence des terpyridines libres mais légèrement modifiées par l'électrolyse globale de la solution.

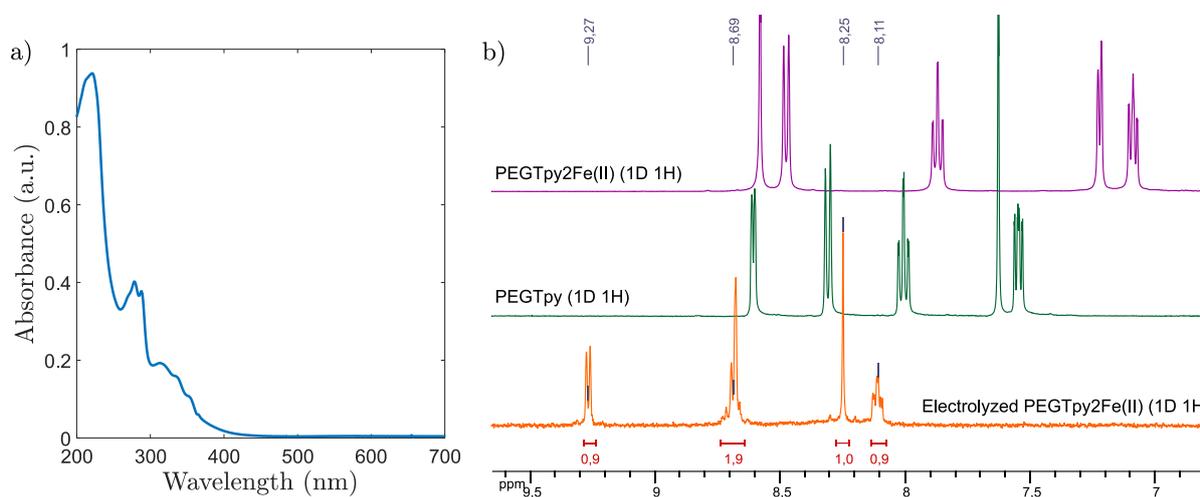


Figure 32. Analyse par spectroscopie UV-Visible (a) et RMN ^1H (b) de la solution de $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ électrolysée. Les intégrations en RMN sont calculées par rapport à celle du groupement méthyl terminal du PEGTpy, non montré ici.

L'électrochimie nous permet donc de cliver le gel supramoléculaire de façon contrôlée en oxydant de façon préférentielle le complexe de Fe(II) en un complexe instable de Fe(III) qui se décompose. La réversibilité n'a pas pu être atteinte dans la configuration du gel actuel. Ceci pourrait être dû à une modification des terpyridines qui empêche leur recomplexation avec le Fe(II) ou bien à la difficulté pour les terpyridines de se retrouver dans le milieu visqueux et faiblement concentré en terpyridines obtenu lors du clivage total du gel supramoléculaire. L'électrolyse d'une solution de complexe $\text{PEGTpy}_2\text{Fe}^{2+}$ semble alors indiquer que l'oxydation totale du complexe conduit à la libération de terpyridines libres et légèrement modifiées. Ces résultats nous orienteraient alors vers la première possibilité et laisseraient présager d'une possible réversibilité dans le cas où les terpyridine seraient maintenues à proximité les unes des autres.

3. Clivage du gel supramoléculaire par le pH

L'étude de la littérature nous renseigne sur le fait que le biscomplexe entre un cation métallique et deux terpyridines est sensible au pH^{41,42}. Ainsi, Lohmeijer *et al.* ont montré par une étude spectroscopique UV-Visible sur des chaînes linéaires de polymère que le complexe formé à partir de

Fe(II), de Co(II), de Zn(II) ou de Cd(II) n'était pas stable en milieu très acide (pH = 1) ou très basique (pH = 13)⁴³ puisque le spectre de la terpyridine protonée (bande supplémentaire à 315 nm) ou libre était obtenu à ces pH. Cette sensibilité au pH est expliquée par le caractère basique de la terpyridine dont les pK_A sont mesurés à 2,64 et 4,33^{44,45} et celui acide de Lewis du Fe²⁺ qui va précipiter sous la forme Fe(OH)₂ à des pH élevés⁴².

Du point de vue des gels, le pH a été peu utilisé comme un *stimulus* externe pour cliver le gel. Nous pouvons noter les travaux d'Hackelbush *et al.* qui ont utilisé l'acide sulfurique (30 vol%) pour décomposer un hydrogel de polyglycérol réticulé par un complexe de [Fe(tpy)₂]²⁺⁹. Comme le montre la Figure 33 (a), la perte de la couleur violette du gel et la formation d'un fluide visqueux dont le comportement en rhéologie est caractéristique d'une solution de polymères sont autant de marqueurs du clivage total du gel. Cependant, il semblerait que toutes les valeurs de pH ne permettent pas d'accéder à cet état final. En effet, les auteurs n'ont obtenu aucun effet en maintenant le pH à 2,6 grâce à de l'acide acétique. De même, Yang *et al.* ont observé une diminution progressive des propriétés mécaniques d'hydrogels de poly(*N,N*-diméthylacrylamide) réticulés par un complexe de [Fe(tpy)₂]²⁺ avec la diminution du pH par l'ajout d'acide chlorhydrique (Figure 33 (b))⁴. Toutefois, même pour un pH compris entre 1 et 2, l'échantillon conserve un comportement de gel avec un module élastique, G', constant en fonction de la fréquence et plus de 10 fois supérieur au module visqueux, G''.

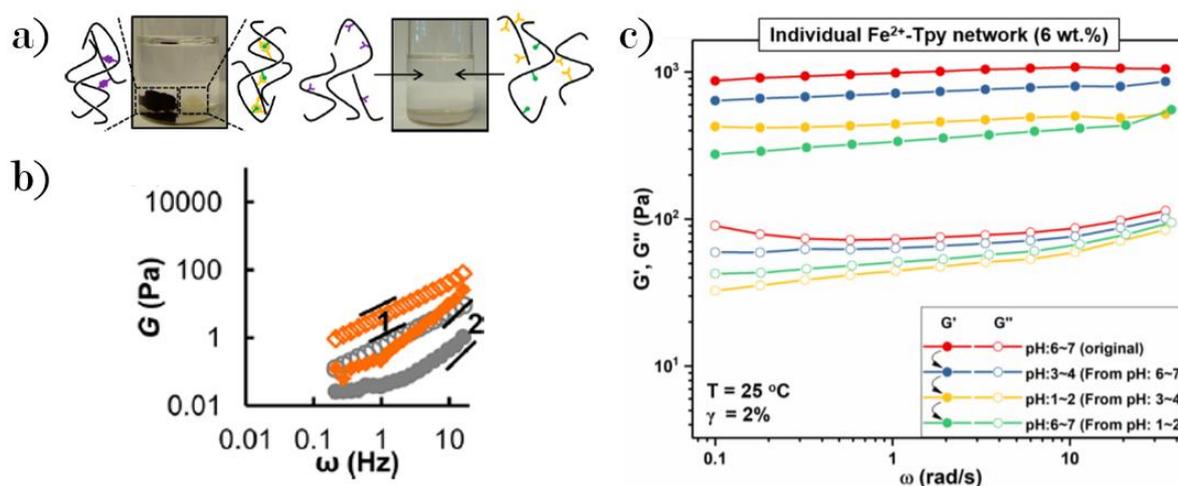


Figure 33. (a) Aspect visuel d'un gel de polyglycérol réticulé avec le complexe [Fe(tpy)₂]²⁺ avant et après traitement par de l'acide sulfurique (30 vol%). (b) Propriétés rhéologiques de ce même gel après traitement par l'acide sulfurique (en orange). D'après Hackelbush *et al.*⁹ (c) Variation des propriétés rhéologiques de gel de poly(*N,N*-diméthylacrylamide) réticulé avec un complexe de [Fe(tpy)₂]²⁺ en fonction du pH. L'acidification est réalisée par ajout d'acide chlorhydrique. D'après Yang *et al.*⁴

D'autre part, Kimura *et al.* n'ont observé aucune modification de la forme ou de la couleur de gels de tetra-PEG réticulés par [Fe(tpy)₂]²⁺ pour une variation du pH de la solution de gonflement des gels de 1 à 13⁵.

Il semble donc exister une ambiguïté sur la possibilité de cliver un gel réticulé par un biscomplexe de terpyridine en modifiant le pH. C'est la raison pour laquelle nous avons commencé par étudier le comportement du complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ en fonction du pH, par l'analyse en spectroscopie UV-Visible du système modèle de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$. Après avoir identifié la gamme de pH sur laquelle il est possible de décomplexer les terpyridines, l'expérience est transposée sur des gels supramoléculaires.

Une solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ à $20 \mu\text{M}$ présentant un pH de 5,3 est divisée en trois piluliers. Un pilulier est acidifié petit à petit par ajout successifs d'une centaine de microlitres d'acide chlorhydrique, HCl (1 M, 2 M ou 37 %). Les ajouts sont séparés de plusieurs heures afin de laisser le temps au système de s'équilibrer. Le deuxième pilulier est gardé intact, comme référence de couleur et de pH. Pour le troisième pilulier, le même procédé que pour le premier pilulier est utilisé pour augmenter progressivement le pH à l'aide d'hydroxyde de sodium, NaOH (1 M).

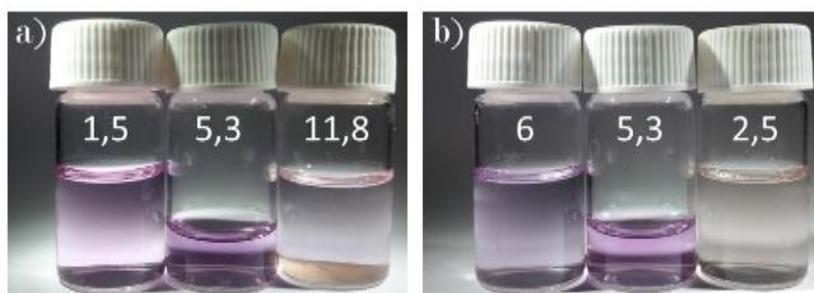


Figure 34. Effet du pH sur une solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ à $2.2 \cdot 10^{-5}$ M. (a) la solution est ajustée aux pH suivants (de gauche à droite) : 1,5, 5,3 et 11,8. (b) correspond aux mêmes piluliers dont le pH a été réajusté à la fin de l'expérience autour de 6 (gauche) et 2,5 (droite) afin d'évaluer la réversibilité du traitement au pH.

La Figure 34 (a) montre macroscopiquement que des pH très acides ou très basiques permettent de diminuer fortement la concentration en complexe supramoléculaire, voire même de le faire totalement disparaître. La spectroscopie UV-Visible permet d'obtenir des données plus quantitatives lors du changement progressif du pH des solutions de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$.

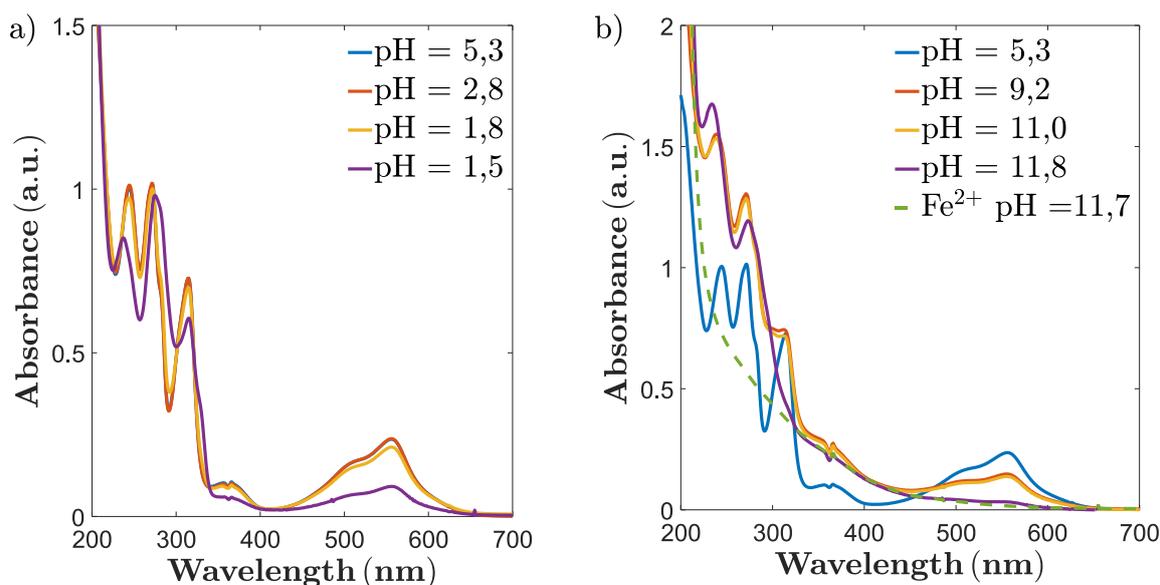


Figure 35. Spectres UV-Visible d'une solution de PEGTpy₂Fe²⁺ à 2,2.10⁻⁵ M à différents pH : acides (a) ou basiques (b).

Comme le montre la Figure 35 (a), l'acidification jusqu'à un pH de 2,8 ne modifie pas le spectre UV-Visible de la solution: le complexe ne semble pas impacté par cette valeur du pH proche du pK_{A2} de la terpyridine. Un effet sur la bande caractéristique du complexe à 556 nm n'est perceptible qu'à partir d'un pH de 1,8 et surtout à des pH inférieurs à 1,5 (Figure 35 (a)). L'absorbance à 556 nm est alors fortement diminuée mais existe toujours et les bandes centrées sur la terpyridine (entre 200 et 300 nm) se transforment en les bandes d'absorption caractéristiques de la terpyridine protonée (237 nm, 277 nm, 315 nm)^{43,44}. Notons que ce changement sur la bande à 556 nm est dû à un effet du pH et non par simple dilution. Ainsi, le clivage du complexe au profit de la terpyridine libre et protonée est possible mais il n'a lieu que pour des pH très acides (pH < 1,5), bien en-dessous des pK_A de la terpyridine.

En milieu basique, l'augmentation du pH de la solution de PEGTpy₂Fe²⁺ entraîne la diminution de la bande du complexe à 556 nm (Figure 35 (b)). La disparition de cette bande n'intervient qu'à partir de pH = 11,8 et s'accompagne de l'apparition des bandes de la terpyridine libre (237 nm et 277 nm). Parallèlement, la solution est devenue incolore avec un léger dépôt ocre au fond du flacon qui est très certainement une forme précipitée du fer (Fe(OH)₃ probablement) (Figure 34 (a)). La comparaison du spectre du complexe à pH = 11,8 avec le spectre d'une solution de Fe²⁺ à pH = 11,7 nous indique que l'augmentation de l'absorption en dessous de 500 nm visible sur la Figure 35 (b) est entièrement due à l'espèce de fer formée. Le spectre du Fe²⁺ peut alors être utilisé comme ligne de base pour le spectre du complexe basifié. Cela nous permet d'estimer la concentration de PEGTpy libre dans la solution à partir des bandes à 237 et 277 nm. Ainsi, à pH = 11,8, la majorité du ligand a été récupéré sous forme libre et il ne subsiste qu'environ 10 % du complexe.

Nous pouvons nous poser la question de la réversibilité d'un tel clivage. Sur la Figure 34 (b), la rectification des pH à 6,4 et 2,4 des piluliers initialement acide et basique ne permet pas une réversibilité totale et rapide. En effet, les solutions acides et basiques semblent plus roses que sur la photo de gauche mais leur couleur n'est pas la même que la solution initiale contenue dans le deuxième pilulier. En spectroscopie UV-Visible, une augmentation de l'absorbance à 556 nm pour les deux solutions est observée : celle de la solution initialement acide a été multipliée par 1,9 en 3 jours alors que celle de la solution initialement basique a été multipliée par 2 en 4 jours. Cette augmentation est lente et incomplète car aucune des solutions n'atteint l'absorbance de la solution du deuxième pilulier, même en tenant compte des effets de dilution. En effet, la neutralisation de la solution de $\text{PEGTPy}_2\text{Fe}^{2+}$ traitée par HCl permet de récupérer 71 % de la quantité initiale de complexe. De même, seulement 23 % de la quantité initiale de complexe sont reformés par acidification de la solution traitée par NaOH. La réversibilité de la décomposition du complexe par le clivage est donc possible mais pas totale.

A partir de cette étude, nous pouvons espérer cliver un gel supramoléculaire réticulé à partir du complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ en diminuant le pH en dessous de 1,5 ou en l'augmentant au-delà de 11,5.



Figure 36. Effet du pH sur un gel supramoléculaire réticulé à 0,1 mol% : (a) avant modification du pH, (b) une semaine après acidification du pilulier de gauche (pH ~ 1,3) et basification du pilulier de droite (pH ~ 11,8) et (c) 4 jours après neutralisation du pH des deux piluliers.

Deux échantillons de gel supramoléculaire réticulé à 0,1 mol% sont immergés dans une solution à pH = 1,3 et pH = 11,8 respectivement. La Figure 36 (b) montre, qu'après une semaine, les deux gels se sont en grande partie délités pour donner une solution visqueuse rose. Macroscopiquement, la neutralisation du pH des deux solutions conduit au renforcement de la couleur rose et à une prise en viscosité qui est soulignée par les nombreuses bulles d'air piégées en permanence dans les gels, notamment dans celui initialement traité par NaOH (Figure 36 (c)). La spectroscopie UV-Visible permet de quantifier la quantité de réticulant reformé par neutralisation du pH mais uniquement dans le cas du gel traité par HCl qui ne présente pas trop de bulles. Il est alors observé une légère augmentation de l'absorbance à 556 nm (de $A(556 \text{ nm}) = 0,21$ à $A(556 \text{ nm}) = 0,26$). Ces résultats indiquent une réversibilité partielle du clivage du gel par le pH.

Le pH est une voie de clivage du gel supramoléculaire qui est intéressante car elle présente une réversibilité partielle. Cependant, c'est une méthode de clivage lente qui fait appel à des pH assez extrêmes qui pourraient, à terme, endommager le réseau de polymère.

Conclusion

Nous avons montré dans cette partie que le gel supramoléculaire présente une stimulabilité que ne présente pas le gel chimique. En effet, même si le complexe de $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ agit comme une liaison permanente sur les échelles de temps observées dans le précédent chapitre, cette liaison reste activable par différents *stimuli*. Ainsi, l'utilisation d'un oxydant chimique, l'électrochimie ou une variation forte du pH permettent d'effectuer la transition entre un gel et une solution de polymère qui peut être caractérisée après coup pour obtenir des informations structurales sur le gel supramoléculaire initial. Nous pensons ainsi pouvoir utiliser la chromatographie d'exclusion stérique pour reconstruire la distribution de la taille des chaînes élastiquement actives du réseau.

Cet aspect de la stimulabilité du gel n'est pas le seul à revêtir un intérêt particulier. Il a été observé que l'utilisation d'un oxydant lent comme le KPS permettait de réaliser un clivage partiel des points de réticulation du gel. Cela a ouvert l'accès à de nouvelles informations sur la structure du gel notamment sur la présence de clusters de réticulation à l'image du gel chimique. Ce clivage partiel offre également un contrôle assez fin des propriétés mécaniques qui permet l'exploration de la gamme qui s'étend entre le gel initial et la solution de polymère.

Enfin, le clivage du gel supramoléculaire par les différents *stimuli* étudiés présente une réversibilité. Cependant, celle-ci n'est pas toujours optimale. Lors de l'utilisation du KPS, la réversibilité du clivage n'est observée que lors du clivage partiel du gel. D'autre part, elle n'est principalement pas observée dans le cas du clivage par électrochimie. En milieu plus dilué, la réversibilité du clivage par le pH est observée mais celle-ci est lente et partielle. Nous pouvons alors penser que la réversibilité du clivage est confrontée en premier lieu à la difficulté de rassembler en un même lieu l'ensemble des acteurs nécessaires à la reformation du biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Cette étape n'est notamment pas favorisée par la grande viscosité des solutions de polymères obtenues par le clivage total du gel. Afin de contrer cet effet et ainsi améliorer la réversibilité du système, il pourrait être intéressant de mélanger la réticulation supramoléculaire clivable et la réticulation chimique permanente au sein d'un même gel. La réticulation chimique aurait alors pour but de maintenir une structure du gel qui assurerait une reformation facilitée des liens supramoléculaires après leur clivage.

Références

1. Zhou, H., Yang, Y., Xu, G., Chen, W., Zhang, W., Wang, Q., Zheng, Z. & Ding, X. Ru(II)(tpy)₂-functionalized hydrogels: Synthesis, reversible responsiveness, and coupling with the belousov-zhabotinsky reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **53**, 2214–2222 (2015).
2. Zhang, X., Yin, Y., Yan, J., Li, W. & Zhang, A. Thermo- and redox-responsive dendronized polymer hydrogels. *Polym. Chem.* **9**, 712–721 (2018).
3. Fadeev, M., Davidson-Rozenfeld, G., Biniuri, Y., Yakobi, R., Cazelles, R., Aleman-Garcia, M. A. & Willner, I. Redox-triggered hydrogels revealing switchable stiffness properties and shape-memory functions. *Polym. Chem.* **9**, 2905–2912 (2018).
4. Yang, H., Ghiassinejad, S., van Ruymbeke, E. & Fustin, C. A. Tunable Interpenetrating Polymer Network Hydrogels Based on Dynamic Covalent Bonds and Metal-Ligand Bonds. *Macromolecules* **53**, 6956–6967 (2020).
5. Kimura, M., Nakagawa, Y., Adachi, N., Tatewaki, Y., Fukawa, T. & Shirai, H. Metallosupramolecular gels made of four-armed poly(ethylene glycol)s having terpyridine termini. *Chem. Lett.* **38**, 382–383 (2009).
6. Hofmeier, H. & Schubert, U. S. Supramolecular Branching and Crosslinking of Terpyridine-Modified Copolymers: Complexation and Decomplexation Studies in Diluted Solution. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1391–1397 (2003).
7. Schöller, K., Toncelli, C., Experton, J., Widmer, S., Rentsch, D., Vetushka, A., Martin, C. J., Heuberger, M., Housecroft, C. E., Constable, E. C., *et al.* 2,2':6',2''-Terpyridine-functionalized redox-responsive hydrogels as a platform for multi responsive amphiphilic polymer membranes. *RSC Adv.* **6**, 97921–97930 (2016).
8. Zhu, C. N., Bai, T., Wang, H., Bai, W., Ling, J., Sun, J. Z., Huang, F., Wu, Z. L. & Zheng, Q. Single Chromophore-Based White-Light-Emitting Hydrogel with Tunable Fluorescence and Patternability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 39343–39352 (2018).
9. Hackelbusch, S., Rossow, T., Becker, H. & Seiffert, S. Multiresponsive Polymer Hydrogels by Orthogonal Supramolecular Chain Cross-Linking. *Macromolecules* **47**, 4028–4036 (2014).
10. House, D. A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem. Rev.* **62**, 185–203 (1962).
11. Weiss, N. & Silberberg, A. Inhomogeneity of Polyacrylamide Gel Structure From Permeability

- and Viscoelasticity. *Br Polym J* **9**, 144–150 (1977).
12. Naghash, H. J. & Okay, O. Formation and structure of polyacrylamide gels. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 971–979 (1996).
 13. Baselga, J., Llorente, M. A., Hernández-Fuentes, I. & Piérola, I. F. Polyacrylamide gels. Process of network formation. *Eur. Polym. J.* **25**, 477–480 (1989).
 14. Di Lorenzo, F. & Seiffert, S. Nanostructural heterogeneity in polymer networks and gels. *Polym. Chem.* **6**, 5515–5528 (2015).
 15. Gombert, Y., Roncoroni, F., Sánchez-Ferrer, A. & Spencer, N. D. The hierarchical bulk molecular structure of poly(acrylamide) hydrogels: beyond the fishing net. *Soft Matter* **16**, 9789–9798 (2020).
 16. Rubinstein, M. & Colby, R. H. *Polymer Physics*. (Oxford University Press, 2003).
 17. Rubinstein, M., Colby, R. H., Dobrynin, A. V. & Joanny, J. F. Elastic modulus and equilibrium swelling of polyelectrolyte gels. *Macromolecules* **29**, 398–406 (1996).
 18. Schmatloch, S. & Schubert, U. S. Engineering with Metallo-Supramolecular Polymers: Linear Coordination Polymers and Networks. *Macromol. Symp.* **199**, 483–498 (2003).
 19. Santoni, M. P., Pal, A. K., Hanan, G. S., Proust, A. & Hasenknopf, B. Paramagnetic Ru(III) complexes of tridentate ligands: Characterization of useful intermediates for heteroleptic Ru(II) complexes. *Inorg. Chem. Commun.* **14**, 399–402 (2011).
 20. Reiff, W. M., Baker, W. A. & Erickson, N. E. Studies of Some Binuclear, Oxygen-Bridged Complexes of Iron(III). New Iron(III)-2,2',2''-Terpyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4794–4800 (1968).
 21. Bellér, G., Lente, G. & Fábián, I. Kinetics and Mechanism of the Autocatalytic Oxidation of Bis(terpyridine)iron(II) by Peroxomonosulfate Ion (Oxone) in Acidic Medium. *Inorg. Chem.* **56**, 8270–8277 (2017).
 22. Chen, Y. D., Santhanam, K. S. V. & Bard, A. J. Solution Redox Couples for Electrochemical Energy Storage: I. Iron (III)-Iron (II) Complexes with O-Phenanthroline and Related Ligands. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1460–1467 (1981).
 23. Ford-Smith, M. H. & Sutin, N. The Kinetics of the Reactions of Substituted 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Dipyridine and 2,2',2''-Tripyridine Complexes of Iron (III) with Iron (II) Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1830–1834 (1961).

24. Satyanarayana, T. & Anipindi, N. R. Kinetics and mechanism of electron-transfer between bis(2,2',6',2''-terpyridine)iron(II) and manganese(III) in sulphuric acid medium. *Transit. Met. Chem.* **17**, 533–534 (1992).
25. Satyanarayana, T. & Anipindi, N. R. Kinetics and mechanism of cobalt(III) oxidation of bis(2,2',6',2''-terpyridine) iron(II) in sulfuric acid solutions. *React. Kinet. Catal. Lett.* **47**, 333–341 (1992).
26. Satyanarayana, T. & Anipindi, N. R. Kinetics and mechanism of oxidation of bis(2,2',6',2''-terpyridine) iron(II) by manganese(IV). *React. Kinet. Catal. Lett.* **47**, 111–118 (1992).
27. Xu, X.-R. & Li, X.-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep. Purif. Technol.* **72**, 105–111 (2010).
28. Anipsitakis, G. P. & Dionysiou, D. D. Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3705–3712 (2004).
29. Fu, S. H., Higuchi, M. & Kurth, D. G. Metallosupramolecular polyelectrolytes self-assembled from various pyridine ring-substituted bisterpyridines and metal ions: Photophysical, electrochemical, and electrochromic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2073–2081 (2008).
30. Schott, M., Lorrmann, H., Szczerba, W., Beck, M. & Kurth, D. G. State-of-the-art electrochromic materials based on metallo-supramolecular polymers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **126**, 68–73 (2014).
31. Bera, M. K., Chakraborty, C., Rana, U. & Higuchi, M. Electrochromic Os(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **39**, (2018).
32. Bernhard, S., Goldsmith, J. I., Takada, K. & Abruña, H. D. Iron(II) and Copper(I) Coordination Polymers: Electrochromic Materials with and without Chiroptical Properties. *Inorg. Chem.* **42**, 4389–4393 (2003).
33. Vilà, N. & Walcarius, A. Bis(terpyridine) Iron(II) Functionalized Vertically-Oriented Nanostructured Silica Films: Toward Electrochromic Materials. *Front. Chem.* **8**, 1–13 (2020).
34. Harris, R. D., Auletta, J. T., Motlagh, S. A. M., Lawless, M. J., Perri, N. M., Saxena, S., Weiland, L. M., Waldeck, D. H., Clark, W. W. & Meyer, T. Y. Chemical and electrochemical manipulation of mechanical properties in stimuli-responsive copper-cross-linked hydrogels. *ACS Macro Lett.* **2**, 1095–1099 (2013).
35. Ding, F., Shi, X., Jiang, Z., Liu, L., Cai, J., Li, Z., Chen, S. & Du, Y. Electrochemically stimulated drug

- release from dual stimuli responsive chitin hydrogel. *J. Mater. Chem. B* **1**, 1729–1737 (2013).
36. Peng, L., Zhang, H., Feng, A., Huo, M., Wang, Z., Hu, J., Gao, W. & Yuan, J. Electrochemical redox responsive supramolecular self-healing hydrogels based on host-guest interaction. *Polym. Chem.* **6**, 3652–3659 (2015).
37. Chen, S. M. & Wang, C. H. Electrocatalytic properties of guanine, adenine, guanosine-5'-monophosphate, and ssDNA by Fe(II) bis(2,2':6',2''-terpyridine), Fe(II) tris(1,10-phenanthroline), and poly-Fe(II) tris(5-amino-1,10-phenanthroline). *Bioelectrochemistry* vol. 70 452–461 (2007).
38. Luque de Castro, M. D., Valcarcel, M., Albadily, F. N. & Mottola, H. A. Electrochemical behavior of iron-1,10-phenanthroline complexes at a carbon paste electrode. *J. Electroanal. Chem.* **219**, 139–151 (1987).
39. Bernhard, S., Takada, K., Díaz, D. J., Abruña, H. D. & Mürner, H. Enantiomerically pure chiral coordination polymers: Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry in solution and on surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10265–10271 (2001).
40. Salvatore, P., Glargaard Hansen, A., Moth-Poulsen, K., Bjørnholm, T., John Nichols, R. & Ulstrup, J. Voltammetry and in situ scanning tunnelling spectroscopy of osmium, iron, and ruthenium complexes of 2,2':6',2''-terpyridine covalently linked to Au(111)-electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14394–14403 (2011).
41. Burgess, J. & Prince, R. H. 1132. Kinetics of reactions of ligand-substituted tris-(2,2'-bipyridyl)iron(II) complexes. *J. Chem. Soc.* **6**, 6061–6066 (1965).
42. Farina, R., Hogg, R. & Wilkins, R. G. Rate-pH Profile for the Dissociation of Iron(II)- and Cobalt(II)-2,2',2''-Terpyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **7**, 170–172 (1968).
43. Lohmeijer, B. G. G. & Schubert, U. S. Water-soluble building blocks for terpyridine-containing supramolecular polymers: Synthesis, complexation, and pH stability studies of poly(ethylene oxide) moieties. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1072–1078 (2003).
44. Martin, R. B. & Ann Lissfelt, J. The 2,2',2''-Tripyridine System. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 938–940 (1956).
45. Bergh, A., Offenhardt, P. O. D., George, P. & Haight, G. P. Complexes of 2,2',2'',2'''-Quaterpyridine with Ferrous and Ferric Ions. *J. Chem. Soc.* 1532 (1964).

Chapitre 4 : Hydrogels duals

Table des matières

Introduction	159
1. Synthèse et caractérisation des gels duals	160
2. Clivage de la réticulation supramoléculaire dans les gels duals	164
2.1. Clivage par pH et oxydation chimique.....	164
2.2. Clivage réversible par électrochimie	170
Conclusion	175
Références	178

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons montré qu'il était possible de préparer des hydrogels très stables dans le temps et stimulables en utilisant le biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ comme réticulant supramoléculaire. Malgré la grande stabilité thermodynamique et cinétique du complexe de coordination conduisant à un comportement similaire à celui d'un gel réticulé chimiquement, la liaison peut être stimulée soit par oxydation chimique ou électrochimique soit par le pH. Il est ainsi possible d'effectuer une transition entre le gel supramoléculaire et une solution de polymère par clivage total des points de réticulation ou bien d'accéder à des gels de degré de réticulation plus faible par clivage partiel. Nous avons montré que la réversibilité de ces transitions (gel \rightarrow sol ou gel \rightarrow gel) est le plus souvent partielle. Pour expliquer ces observations, nous avons suggéré que les fonctions terpyridines accrochées aux chaînes de polymère ne pouvaient se recombinaient que difficilement en raison de leur éloignement et/ou de la viscosité du milieu réactionnel. Pour pallier ce problème, nous proposons de synthétiser un gel « dual » contenant deux réticulants, supramoléculaire et chimique. L'idée est de pouvoir reformer le biscomplexe et donc de reconstruire le gel clivé. La présence des liens covalents de réticulation devrait limiter la dispersion des fonctions terpyridines après clivage, facilitant ainsi la rencontre de ces dernières.

Des gels duals présentant à la fois une réticulation chimique et une réticulation supramoléculaire à base de biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ont récemment été étudiés dans la littérature. Ces articles, peu nombreux, présentent des réseaux duals avec des architectures variées¹⁻³. Ainsi, l'équipe de Seiffert s'est concentrée sur l'introduction de réticulant supramoléculaire dans un réseau construit à partir de tetra-PEG connectés les uns aux autres par chimie clic^{1,3}. Xu *et al.* ont préparé un hydrogel de poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) (PiPOx) par réticulation chimique de chaînes de polymère préformées et préalablement fonctionnalisées avec des fonctions terpyridines². Le gonflement dans une solution de sel métallique permet d'induire la deuxième réticulation par formation du biscomplexe $[\text{M}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Ces études ont mis en avant l'intérêt de la réticulation supramoléculaire au sein d'un réseau covalent notamment d'un point de vue des propriétés mécaniques. Les gels duals présentent des propriétés mécaniques améliorées grâce aux liaisons non-covalentes qui jouent le rôle de fusible dissipant de l'énergie et protégeant ainsi le réseau covalent. Cependant, le comportement de tels gels n'a pas été étudié après la stimulation des liaisons supramoléculaires au sein du réseau.

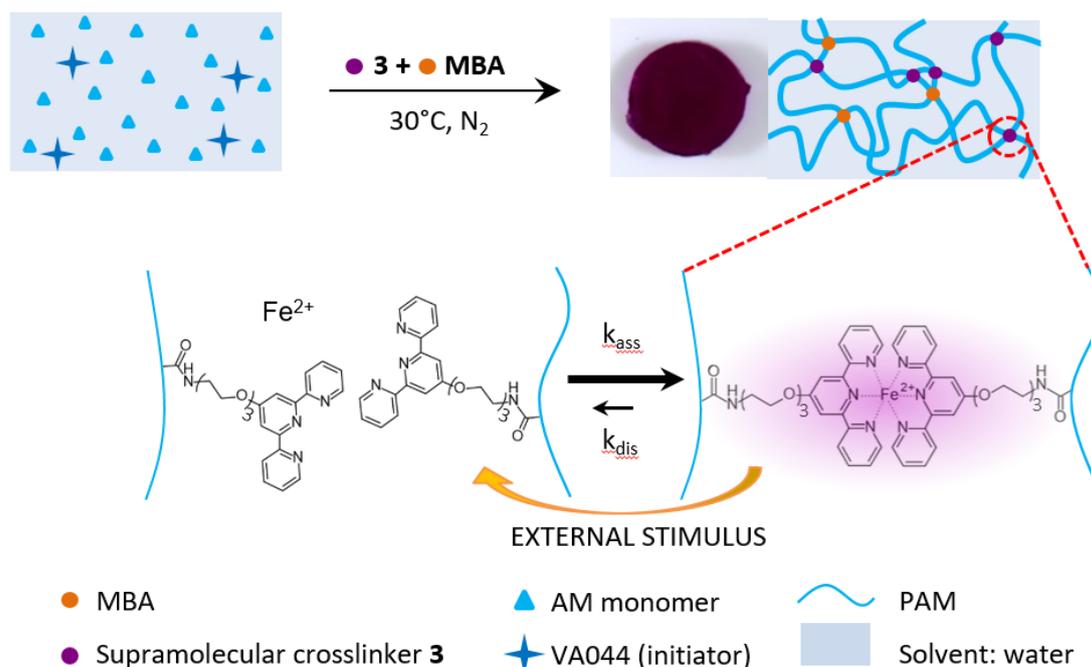
Dans ce chapitre, nous proposons donc de construire par polymérisation en une étape une nouvelle architecture d'hydrogel dual en incorporant le réticulant chimique et le réticulant supramoléculaire de façon simultanée dans un réseau d'acrylamide. Après la synthèse et la caractérisation des propriétés

des gels duals ainsi obtenus, nous nous focaliserons sur leur stimulabilité, i.e. le clivage des liens supramoléculaires, et sur leur réversibilité, à savoir leur capacité à se reformer.

1. Synthèse et caractérisation des gels duals

Contrairement à ce qui est proposé dans la littérature à savoir généralement une synthèse en deux étapes, nous proposons de préparer le gel dual par copolymérisation directe du réticulant chimique (MBA), du réticulant supramoléculaire et du monomère d'acrylamide dans l'eau. Cette construction simultanée du réseau chimique et supramoléculaire se différencie donc des voies de synthèse proposées par Seiffert *et al.* et Xu *et al.*, basées sur l'assemblage d'éléments de taille et de forme prédéfinies. Les gels duals sont donc préparés en suivant le même protocole que celui décrit dans le Chapitre 2 pour accéder aux hydrogels chimiques ou supramoléculaires. La seule différence réside dans le mélange des deux réticulants dans le milieu réactionnel initial (Schéma 1).

Schéma 1. Méthode de préparation d'un hydrogel dual présentant à la fois la réticulation supramoléculaire et la réticulation chimique (MBA) en milieu aqueux.



Comme présenté dans le Tableau 1, deux familles de gels duals possédant un taux de réticulation total de 0,3 mol% mais des taux de réticulation supramoléculaires différents sont synthétisées.

Tableau 1. Composition des gels duals préparés : le taux de réticulation global est fixé à 0,3 mol% mais la quantité de chaque type de réticulant varie. Les taux de réticulation sont donnés par rapport à la quantité de monomère. Dans la nomenclature DXRS, D signifie dual, X correspond à la proportion de réticulant supramoléculaire parmi la réticulation totale et RS signifie réticulant supramoléculaire.

Nomenclature	Taux de réticulation supramoléculaire (mol%)	Taux de réticulation chimique (mol%)
D33RS	0,1	0,2
D66RS	0,2	0,1

Les gels duals obtenus sont violets (Schéma 1) avec une couleur plus intense pour celui présentant le plus haut taux de réticulation supramoléculaire (D66RS). La caractérisation des propriétés mécaniques des gels duals par rhéologie sont présentées sur la Figure 1 (a). De façon similaire à ce qui a été observé sur les gels chimiques et supramoléculaires dans le Chapitre 2, le balayage en fréquence montre un comportement caractéristique de gel avec un module élastique, G' , bien supérieur au module visqueux, G'' . Nous pouvons également noter que, malgré des taux de réticulation supramoléculaire différents, les gels duals D33RS et D66RS possèdent des modules élastiques proches : G' (D33RS, 1Hz) = 4000 Pa \pm 200 Pa et G' (D66RS, 1 Hz) = 4800 Pa \pm 160 Pa. Ces valeurs sont cohérentes avec celles des modules élastiques mesurées sur un gel totalement chimique ou totalement supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% (Chapitre 2 Figure 7). Ainsi, le mélange des deux réticulants dans le milieu réactionnel ne semble pas perturber la construction du gel qui se comporte comme un gel présentant un taux de réticulation de 0,3 mol%, indépendamment de la composition des réticulants dans le mélange réactionnel. De la même façon, les mesures rhéologiques montrent que le comportement dynamique des gels duals est similaire à celui d'un gel supramoléculaire (Chapitre 2 Figure 9). La Figure 1 (a) ne présente pas de croisement des modules G' et G'' mais une remontée du module visqueux à basse fréquence qui coïncide avec les relaxations caractéristiques du gel supramoléculaire. Bien que la réticulation supramoléculaire soit non-permanente, les chaînes de polymère formant les réseaux duals ne peuvent pas s'écouler mais les chaînes pendantes ont la possibilité de relaxer.

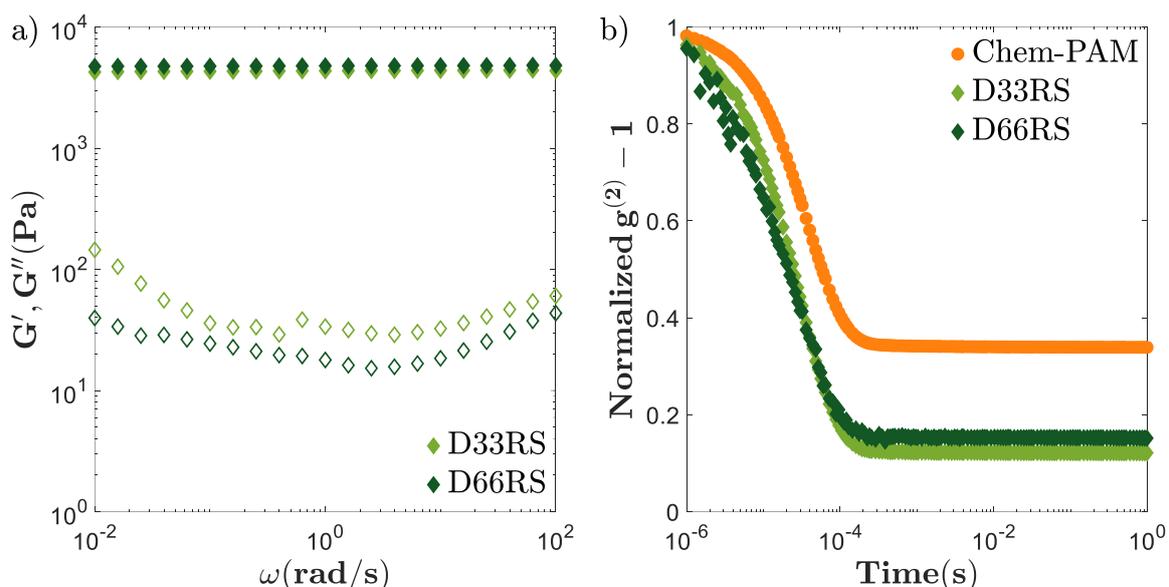


Figure 1. Propriétés dynamiques les gels duals réticulés à 0,3 mol% D33RS (vert clair) et D66RS (vert foncé). (a) Module élastique (G' , symbole plein) et module visqueux (G'' , symbole vide) en fonction de la fréquence angulaire mesurés par rhéologie sur l'état de préparation des deux gels (25 °C, $\gamma = 1\%$). (b) Fonction d'autocorrélation du second ordre $g^{(2)}-1$ normalisée et mesurée sur chaque gel dans son état de préparation par DLS à 90 ° (25 °C). Les mesures sur le gel chimique, Chem-PAM, sont effectuées à un taux de réticulation de 0,3 mol%.

La Figure 1(b) présente l'étude des gels duals par diffusion dynamique de la lumière. Les mesures révèlent une unique décorrélation qui intervient au même temps pour les deux gels duals et également pour le gel réticulé chimiquement, Chem-PAM, à 0,3 mol%. Ce résultat signifie que la dynamique de fluctuation des chaînes de polymère est la même pour les différents réseaux. Ceci se traduit par un coefficient de diffusion collectif et une longueur de corrélation du réseau proches (Tableau 2).

Tableau 2. Les expériences de DLS réalisées sur les gels duals D33RS et D66RS donnent accès à l'intensité diffusée à 90 ° normalisée et à la longueur de corrélation calculée à partir du coefficient de diffusion collectif. Ces résultats sont comparés à ceux du gel chimique réticulé à 0,3 mol%. Dans le cas du gel D66RS, la forte absorbance de ce gel à la longueur d'onde du laser conduit à une plus grande imprécision sur la mesure qui se répercute sur les barres d'erreur.

	Chem-PAM	D33RS	D66RS
$D_{coll} (10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$6,0 \pm 0,08$	$6,3 \pm 0,5$	$9,5 \pm 4$
$\xi (\text{Å})$	$40 \pm 0,6$	38 ± 3	30 ± 10
$I_{scatt}(90^\circ) / I_{non\ abs}(0^\circ)$	$2,2 \cdot 10^{-4}$ u.a.	$1,1 \cdot 10^{-4}$ u.a.	$1,4 \cdot 10^{-4}$ u.a.

Sur la Figure 1 (b), nous pouvons également remarquer une différence de la valeur du plateau $g^{(1)}(q, \infty)$ entre le gel chimique et les gels duals. La comparaison avec la Figure 9 du Chapitre 2 montre que cette différence n'est pas due à l'absorbance du réticulant supramoléculaire puisqu'un gel

supramoléculaire présentant la même concentration en réticulant supramoléculaire que le gel D33RS présentait une valeur de $g^{(1)}(q, \infty)$ similaire au gel réticulé chimiquement. Ce résultat est en accord avec les mesures de l'intensité diffusée à 90 ° normalisée comme décrit dans le Chapitre 2 (1.1) qui est plus faible pour les gels duals que pour le gel chimique. Ces différences entre le gel chimique et les gels duals indiquent une différence d'hétérogénéité entre les deux types de gel : les gels duals semblent plus homogènes que les gels chimiques aux échelles étudiées en diffusion de la lumière (40 – 200 nm). Le mélange des deux types de réticulation semblerait donc induire une différence majeure dans la structure et la construction des gels duals. Il pourrait être intéressant de compléter ces observations avec des mesures de RMN du solide (DQ) comme dans le Chapitre 2, afin de sonder la structure à des échelles plus petites.

La Figure 2 représente les résultats des mesures de gonflement réalisées sur les gels D33RS et D66RS dans l'eau pure ou dans des solutions salines. Les gels duals présentent un comportement polyélectrolyte identique à celui d'un gel réticulé uniquement avec le biscomplexe de terpyridine (Chapitre 2, Figure 10). La Figure 2 montre que le gonflement à l'équilibre du gel dual D66RS est plus élevé que celui du gel D33RS dans l'eau pure. Ceci est dû au fait qu'il présente une plus grande concentration en réticulant supramoléculaire et par conséquent une quantité de charges dans le réseau plus élevée. Par contre, l'écart de gonflement entre les deux gels se réduit, lorsque la force ionique de la solution de gonflement augmente, et s'annule totalement à 0,1 M en KCl. Le gonflement à l'équilibre des deux gels vaut alors $Q_{m,eq} = 30$, similairement à celui du gel chimique réticulé à 0,3 mol% en eau pure. Comme expliqué dans le Chapitre 2, la présence de sel diminue la différence de pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur du gel induisant ainsi un gonflement plus faible. En utilisant le modèle de gonflement des gels polyélectrolytes décrit dans le Chapitre 2 (1.3 et 3.4), il est possible de calculer le gonflement à l'équilibre des gels duals à différentes concentrations en réticulant supramoléculaire et en KCl. Le résultat de ces calculs est comparé aux valeurs expérimentales dans la Figure 2 (b). La concordance des résultats expérimentaux avec la théorie valide le comportement polyélectrolyte des gels duals.

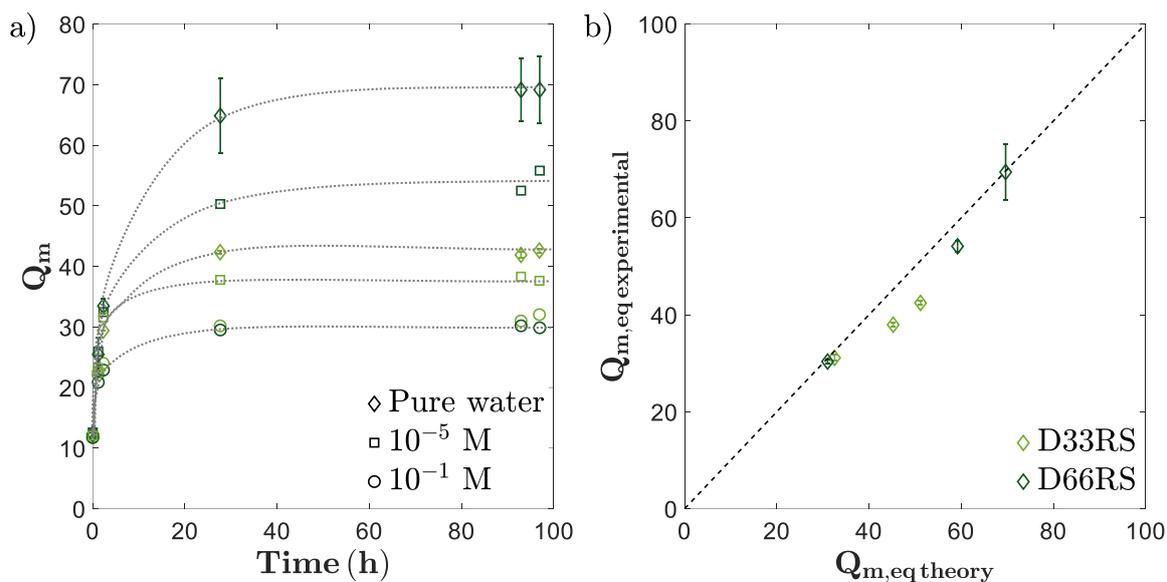


Figure 2. Gonflement dans l'eau pure ou dans une solution saline (KCl) des gels duals D33RS (vert clair) et D66RS (vert foncé). (a) Evolution du gonflement massique des hydrogels en fonction du temps à 25 °C pour différentes concentration en sel. (b) Comparaison entre la valeur théorique et expérimentale du gonflement à l'équilibre des deux gels duals. Les données théoriques sont calculées en utilisant la théorie de gonflement des gels polyélectrolytes de Flory-Rehner et la définition de l'équilibre de Donnan. La ligne pointillée correspond à la courbe $y = x$.

Nous venons de montrer que le réticulant supramoléculaire que nous avons mis au point permet une synthèse en une étape d'un gel dual présentant une structure plus homogène que le gel réticulé uniquement de façon chimique. En dépit de cette différence de structure qui reste à étudier par des mesures de RMN DQ, les gels duals se caractérisent par un module élastique proche de celui du gel supramoléculaire ou chimique au même taux de réticulation global, et ce, quelle que soit la concentration en réticulant supramoléculaire. Ce dernier paramètre n'impacte que le gonflement du gel dual en raison de la variation de la concentration en charge dans le réseau.

2. Clivage de la réticulation supramoléculaire dans les gels duals

Etant donné que les gels duals contiennent le réticulant supramoléculaire, nous étudierons l'effet des différents *stimuli* étudiés dans le Chapitre 3 sur les gels duals (pH, oxydant chimique, électrochimie).

2.1. Clivage par pH et oxydation chimique

Nous avons étudié l'effet du pH sur les gels duals en immergeant des échantillons de gel duals dans une solution acide (pH = 1, ajusté par HCl) ou dans une solution basique (pH = 12, ajusté par NaOH). Les résultats sont présentés dans la Figure 3. Macroscopiquement, la différence de couleur entre les gels duals gonflés dans des solutions à pH = 1 et pH = 12 et ceux gonflés dans l'eau pure indique que

le pH permet de diminuer la quantité de point de réticulation supramoléculaire dans le réseau (Figure 3 (a)).

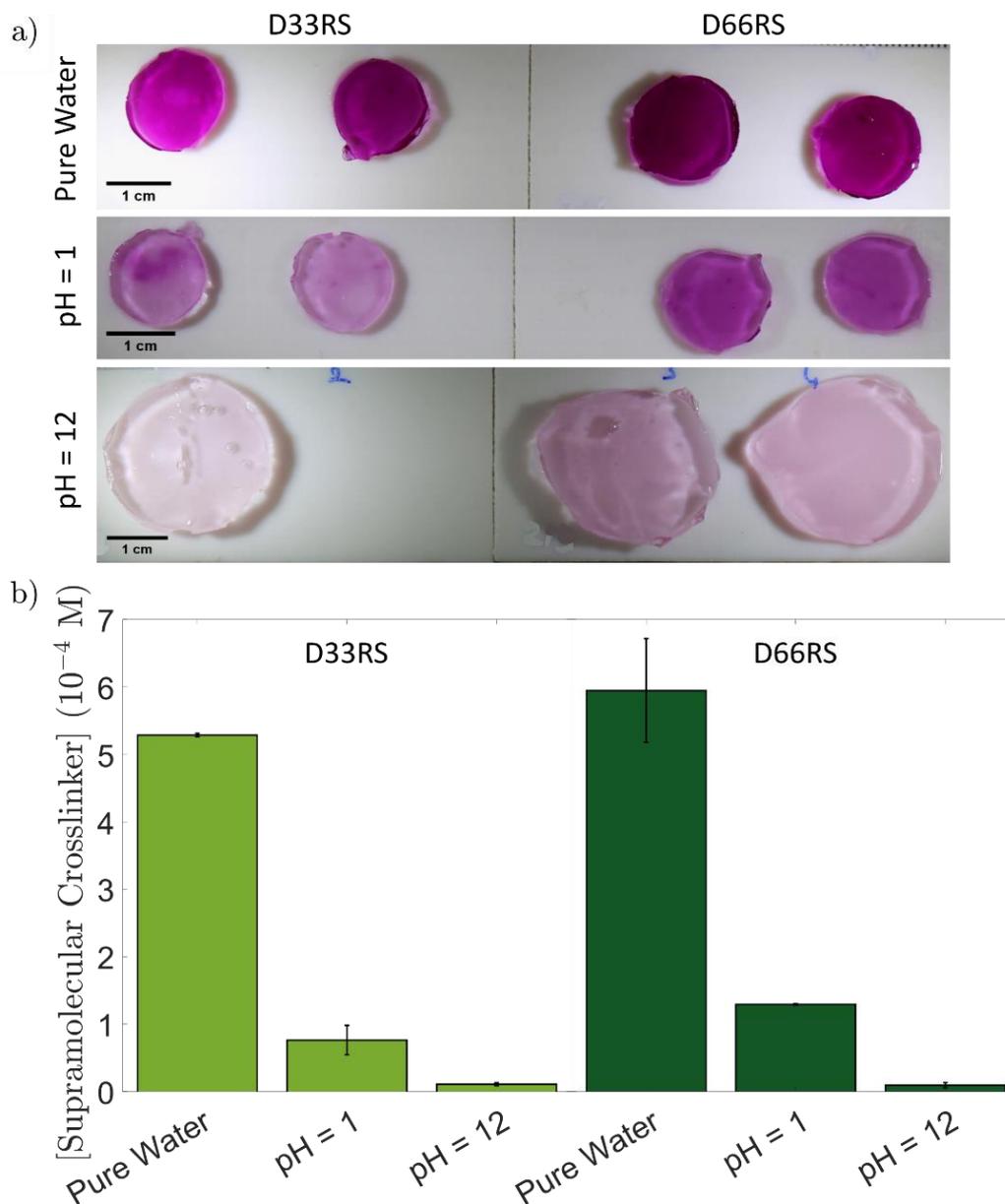


Figure 3. Clivage total des points de réticulation supramoléculaires dans les gels duals D33RS (vert clair) et D66RS (vert foncé) par variation du pH. (a) Aspect de différents gels duals après immersion en eau pure (haut) ou dans une solution dont le pH a été ajusté à 1 (deux semaines, milieu) ou à 12 (trois jours, bas). (b) Comparaison de la concentration en réticulant supramoléculaire mesurée par spectroscopie UV-Visible dans ces gels duals.

Néanmoins, nous observons que le gel immergé dans une solution acide pendant deux semaines conserve une coloration violette indiquant la présence de biscomplexes de fer, $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$, et témoignant d'un clivage partiel. Ces observations sont confirmées par les mesures de la concentration en réticulant supramoléculaire (Figure 3 (b)) dans le gel réalisées par spectroscopie UV-Visible selon le protocole décrit dans le Chapitre 3 (1.1.2). L'état de gonflement des gels duals dans l'eau pure ($Q_m(\text{D33RS}) = 30$ et $Q_m(\text{D66RS}) = 46$) et dans la solution acide ($Q_m(\text{D33RS}) = 23$ et

$Q_m(D66RS) = 33$) étant sensiblement différents, les concentrations ne peuvent être directement comparées. Par contre, nous pouvons comparer les valeurs de $[Réticulant] \times Q_m$ qui donnent une estimation de la quantité de matière de réticulant supramoléculaire dans chaque gel. Le Tableau 3 indique que la valeur de $[Réticulant] \times Q_m$ est plus faible pour le gel traité par l'acide chlorhydrique que celle du gel gonflé dans l'eau pure. Ainsi, l'acidification de la solution de gonflement d'un gel permet bien de réduire la quantité de réticulant supramoléculaire mais elle ne permet pas un clivage de tous les points de réticulation. Ce résultat est cohérent avec nos précédentes observations sur le clivage du gel supramoléculaire par diminution du pH (Chapitre 3, 3). En effet, nous étions parvenus à cliver le gel pour obtenir une solution mais celle-ci restait visqueuse et rose indiquant ainsi la présence de biscomplexes $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ résiduels. Il semblerait alors que l'acidification de la solution entraîne une protonation de la terpyridine qui induit une certaine labilité du complexe $[Fe(tpy)_2]^{2+}$. De cette façon, la quantité moyenne de biscomplexes présents en solution diminue mais ne s'annule pas lorsque le gel est clivé en milieu acide. Nos observations sont en accord avec les travaux réalisés par Farina *et al.* et Burgess *et al.*^{4,5} à propos de l'effet du pH sur le biscomplexe $[Fe(tpy)_2]^{2+}$.

Tableau 3. Comparaison des valeurs de $[Réticulant] \times Q_m$ pour les gels D33RS et D66RS à différentes valeurs du pH. Cette normalisation permet de tenir compte des effets de gonflement des gels.

	D33RS	D66RS
pH = 1 : $[Réticulant] \times Q_m$ (mM)	1,8 mM	4,3 mM
pH neutre : $[Réticulant] \times Q_m$ (mM)	16 mM	27 mM
pH = 12 : $[Réticulant] \times Q_m$ (mM)	1,3 mM	1,4 mM

Si nous nous intéressons maintenant à l'effet d'une basification de la solution de gonflement, nous pouvons voir que ce traitement permet de diminuer de façon drastique la quantité de réticulant supramoléculaire dans le gel dual. La Figure 3 (a) montre que, lorsque le pH est ajusté à 12, le gel dual contenant initialement un tiers de réticulant supramoléculaire (D33RS) est presque entièrement décoloré et celui contenant initialement deux tiers de réticulant supramoléculaire (D66RS) présente une coloration violette résiduelle mais moins intense que pour le même gel traité par HCl. Nous observons également que les gels duals immergés dans une solution basique possèdent des gonflements largement supérieurs ($Q_m(D33RS) = 118$ et $Q_m(D66RS) = 146$) à ceux des gels duals immergés dans l'eau pure ($Q_m(D33RS) = 30$ et $Q_m(D66RS) = 46$). Cette différence de gonflement est attribuée à l'hydrolyse des fonctions amides du polymère en acides acryliques chargés en milieu basique^{6,7}. La présence de ces charges sur les chaînes de polymère entraîne une forte augmentation du gonflement. En prenant en compte cette différence de gonflement par rapport aux gels immergés en eau pure, le calcul de $[Réticulant] \times Q_m$ indique que la basification de l'eau de gonflement des

gels duals permet de diminuer la quantité de réticulant supramoléculaire de 92 % dans le cas du gel D33RS et de 95 % pour le gel D66RS (Tableau 3). L'augmentation du pH semble donc être un *stimulus* plus efficace que sa diminution pour le clivage total des points de réticulation supramoléculaires d'un gel dual mais l'hydrolyse de l'acrylamide est une limitation importante pour la réversibilité du système. Par contre, la diminution du pH conduit à un gel dont les points de réticulation supramoléculaire présentent une grande labilité ce qui pourrait être intéressant pour l'exploration des propriétés mécaniques à large déformation.

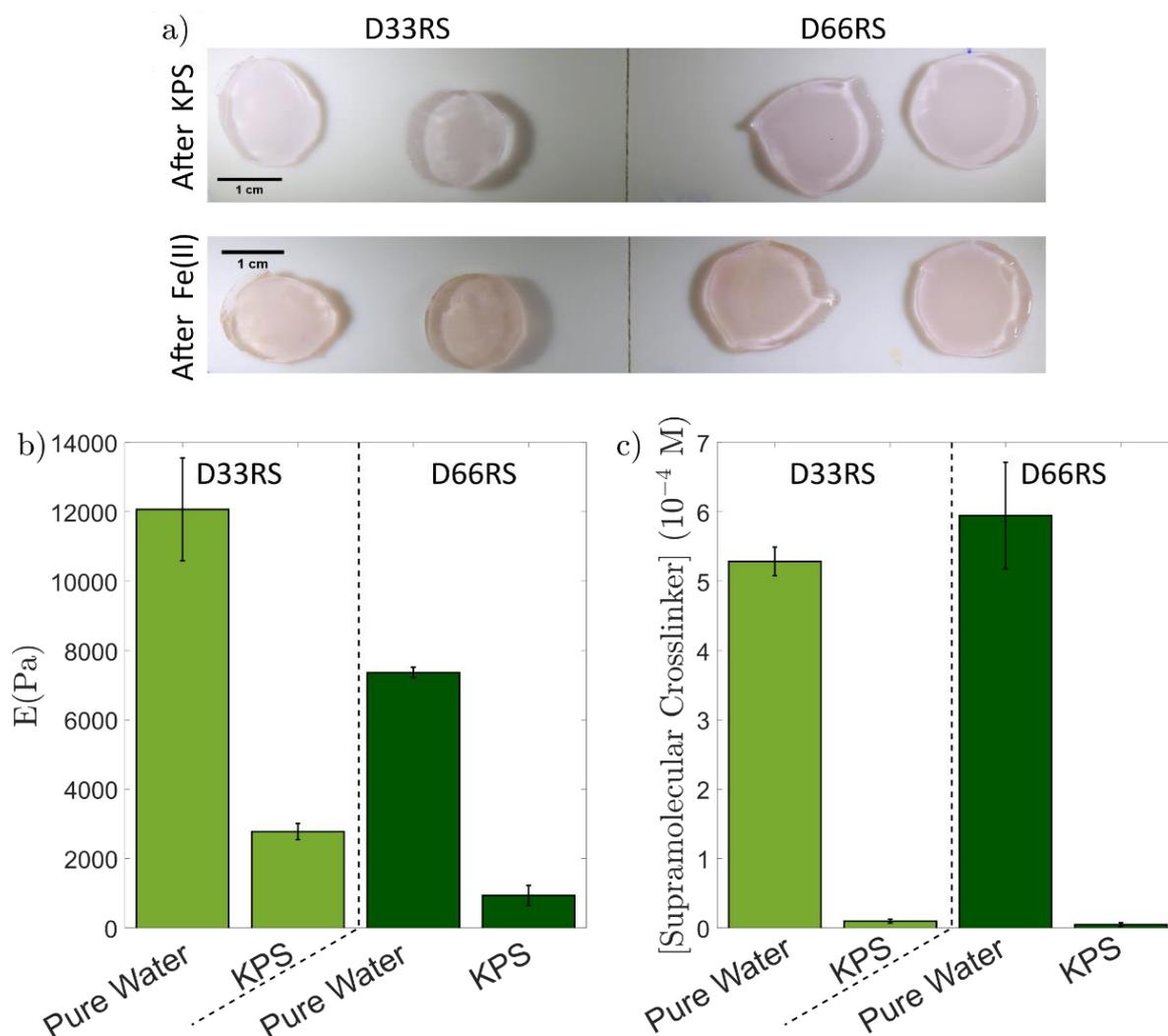


Figure 4. Clivage total de la réticulation supramoléculaire dans des gels duals D33RS et D66RS pendant 1 jour dans une solution de KPS (40 équivalents molaires par rapport au réticulant supramoléculaire). Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau pure avant d'être caractérisés par compression uniaxiale et spectroscopie UV-Visible. (a) Aspect des gels duals après oxydation par le KPS puis rinçage. Après immersion dans une solution de FeCl_2 à 5 mM, les gels ne redeviennent pas roses. Comparaison du module d'Young (b) et de la concentration en réticulant supramoléculaire (c) des gels duals immergés dans une solution de KPS ou dans l'eau pure.

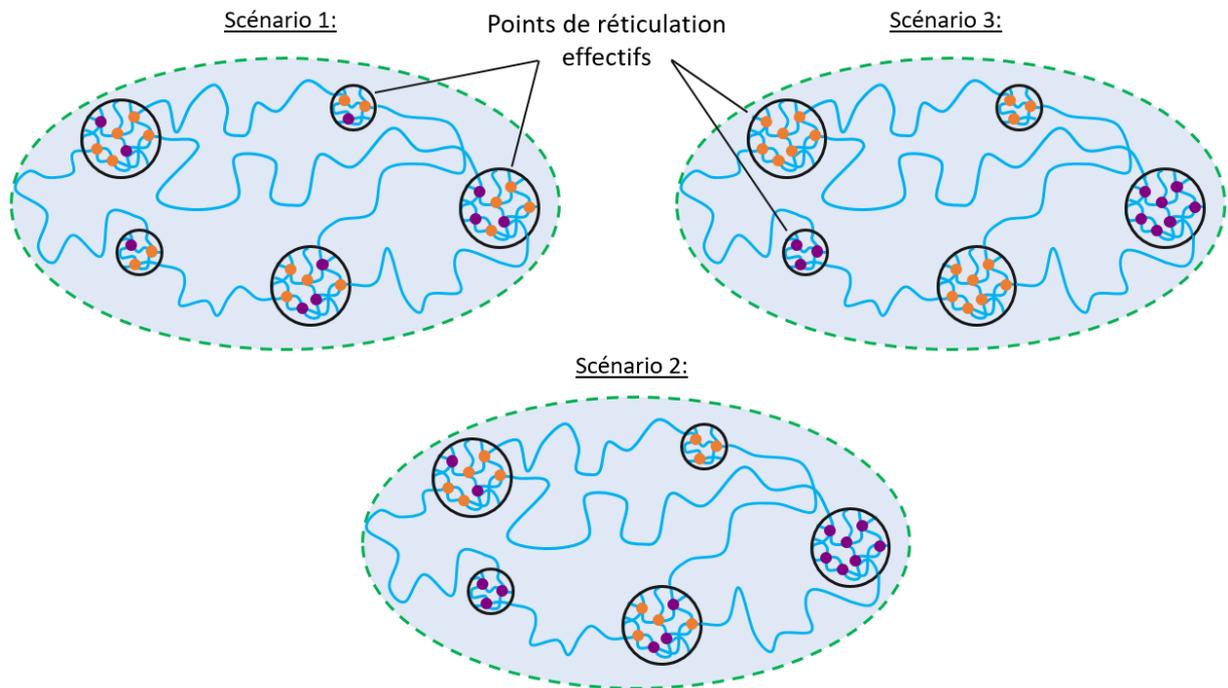
Dans le Chapitre 3, nous avons déterminé que le persulfate de potassium, KPS, est un *stimulus* efficace puisqu'il permet d'oxyder tout ou une partie du Fe(II) du réticulant supramoléculaire conduisant ainsi à une transition totale ou partielle du gel. Cela nous offre la possibilité d'explorer plus finement la

gamme de propriétés mécaniques s'étendant de celles d'un gel à une solution de polymère. Cependant, la réversibilité de cette stimulabilité semblait limitée par l'éloignement des groupements terpyridines après clivage. Afin d'en comprendre l'origine, nous avons immergé des échantillons de gel D33RS et D66RS dans une solution de KPS. Les échantillons sont ensuite rincés par immersion dans une solution d'eau pure puis caractérisés par spectroscopie UV-Visible et compression uniaxiale selon le protocole développé dans le Chapitre 3 (partie 1.1.2) et les résultats obtenus sont rassemblés dans la Figure 4. Au bout d'une journée d'immersion dans une solution contenant 40 équivalents molaires de KPS par rapport au réticulant supramoléculaire contenu dans le gel, les échantillons de gels duals se sont totalement décolorés (Figure 4 (a)). La spectroscopie UV-Visible confirme cette observation puisque la bande à 556 nm est « pratiquement » absente, ce qui signifie que la quasi-totalité des complexes supramoléculaires contenus initialement dans le gel ont été clivés (Figure 4 (c)).

Du point de vue des propriétés mécaniques, l'oxydation de tous les points de réticulation supramoléculaires du gel conduit à une baisse du module d'Young d'environ 75 % et 85 % pour les gels duals D33RS et D66RS respectivement, par rapport aux mêmes gels immergés dans l'eau pure. Or, nous avons observé une linéarité du module de cisaillement avec le taux de réticulation d'un gel supramoléculaire ou chimique (Chapitre 2 Figure 7). Etant donné la proportionnalité entre le module d'Young et le module de cisaillement, nous pouvons espérer une diminution maximale du module d'Young égale à la variation du taux de réticulation global du gel (33 % et 66 % pour les gels D33RS et D66RS respectivement). La diminution du module d'Young observée pour chaque gel est donc supérieure à celle attendue, ce qui indique que le réticulant supramoléculaire participe activement aux propriétés mécaniques du gel dual. Autrement dit, la majorité des points de réticulation supramoléculaire semble avoir un effet sur les propriétés globales du gel. Si nous considérons une structure identique à celle du réseau chimique, i.e. la présence de zones densément réticulées qui jouent le rôle de points de réticulation effectifs⁸⁻¹², nous pouvons conclure que ces zones densément réticulées ne mélangent pas toutes des points de réticulation covalents et supramoléculaires. En effet, si tel était le cas comme représenté sur le scénario 1 du Schéma 2, les points de réticulation covalents permettraient de conserver la même quantité de zones densément réticulées malgré le clivage des jonctions supramoléculaires. Seule la densité de réticulation à l'intérieur de ces zones serait modifiée. Ainsi, le nombre de points de réticulation effectifs et donc le module d'Young seraient faiblement impactés par le clivage de la réticulation supramoléculaire. Il semblerait donc qu'il y ait une ségrégation partielle ou totale des types de réticulant dans le gel à l'image des scénarios 2 et 3 du Schéma 2. Notons que l'hypothèse de l'existence de clusters à l'échelle nanométrique n'est pas incompatible avec l'observation d'une plus grande homogénéité de la structure à l'échelle de la diffusion de la lumière

(40 – 200nm). Il paraît alors intéressant d'étudier de façon détaillée la structure des gels duals obtenus par RMN DQ pour connaître la distribution de la taille des chaînes à l'échelle des clusters.

Schéma 2. Propositions de structure interne des gels duals. Pour le scénario 1, les zones densément réticulées mélangent réticulation covalente (orange) et non-covalente (violet). Pour le scénario 3, les deux types de réticulation sont séparés dans des zones densément réticulées différentes. Le scénario 2 est une situation intermédiaire des deux précédents scénarios : le gel présente une ségrégation partielle du type de points de réticulation. Dans les trois cas, ces zones densément réticulées jouent le rôle de points de réticulation effectifs qui assurent les propriétés mécaniques du gel, comme il a été proposé pour les gels de polyacrylamide réticulés chimiquement⁸⁻¹².



Par ailleurs, comme décrit précédemment, la diminution des propriétés mécaniques des gels duals clivés par rapport aux gels gonflés en eau pure est plus importante que la valeur maximale à laquelle nous pouvons nous attendre en clivant 33 % ou 66 % de l'ensemble des points de réticulation du gel. Nous avons montré dans le Chapitre 2 que le module de cisaillement du gel décroît avec son degré de gonflement (Figure 17). Dans le cas présent, la différence de gonflement observée entre les gels duals clivés ($Q_m(D33RS) = 38$ et $Q_m(D66RS) = 89$) et ceux gonflés dans l'eau pure ($Q_m(D33RS) = 30$ et $Q_m(D66RS) = 46$) n'est pas assez importante pour expliquer un module d'Young aussi faible après clivage. Nous suggérons alors que le clivage des points de réticulation supramoléculaires isole du réseau des zones densément réticulées ne comprenant que du MBA et qui vont être libérées du gel lors de l'étape de rinçage. Ce mécanisme induirait une diminution du taux de réticulation global plus grande que la seule perte des 33 % ou 66 % de réticulation supramoléculaire compris initialement dans le gel. Cette hypothèse est confirmée par la pesée des extraits secs réalisée sur les échantillons de gel à la fin de l'expérience : la quantité de polymère récupérée est sensiblement plus faible que celle attendue, i.e. calculée à partir de la concentration initiale en polymère et de la masse initiale de

l'échantillon de gel. Notons que le mécanisme qui est proposé ici est compatible avec les scénarios 2 et 3 présentés dans le Schéma 2 sur la ségrégation partielle ou totale des deux types de réticulation.

La réversibilité du clivage des points de réticulation supramoléculaire par le KPS a été évaluée lors de l'immersion des gels duals dans une solution de Fe(II). La Figure 4 (a) montre que, même après deux semaines au contact du Fe(II), les gels duals clivés ne redeviennent pas roses et donc que les points de réticulation supramoléculaires ne sont pas reformés. Ces observations font directement écho à la difficulté de reformer un gel à partir des chaînes de polymère issues du clivage total d'un gel supramoléculaire et en présence d'un excès de Fe(II), dans le Chapitre 3 (1.2.3). Etant donné que la réticulation chimique permet de conserver une structure du réseau après clivage, nous pensons que la répartition spatiale des terpyridines n'est plus une limitation à la reformation du biscomplexe. Il semblerait donc que l'oxydation par le KPS entraîne une modification de la terpyridine qui empêche sa recomplexation avec le Fe(II). L'utilisation d'une oxydation chimique via le KPS est donc efficace pour cliver la réticulation supramoléculaire mais ce processus est irréversible.

2.2. Clivage réversible par électrochimie

Etant donné que l'oxydation chimique par le KPS est trop forte pour permettre la réversibilité de la stimulabilité, nous tentons une oxydation plus douce. Pour cela, nous avons stimulé les gels duals par électrochimie afin d'oxyder le Fe(II) au cœur du réticulant supramoléculaire en Fe(III). Lors de nos essais sur le gel ne présentant que la réticulation supramoléculaire, nous avons observé que ce *stimulus* permettait de cliver totalement le gel dans un environnement contrôlé (Chapitre 3, 2.2).

Les gels duals sont électrolysés selon le protocole décrit dans le Chapitre 3 (2.1) en suivant le processus décrit dans la Figure 5 :

- (i) Dans un premier temps, les gels sont gonflés avec la solution utilisée pour l'électrolyse (contenant la navette de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et du KCl).
- (ii) Puis, ils sont électrolysés dans une cellule dont le design est identique à celle utilisée pour le gel supramoléculaire (Chapitre 3, 2.1) en appliquant un courant anodique constant de 80 μA .
- (iii) Lorsque les gels ont perdu totalement leur couleur rose caractéristique de la présence du biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$, ils sont rincés par immersion dans de l'eau pure fréquemment changée jusqu'à ce que la solution de rinçage soit incolore.
- (iv) Les gels sont alors immergés dans une solution de FeCl_2 à 5 mM.
- (v) Au bout de 5 jours, la force ionique de la solution d'immersion est augmentée à 0,1 M grâce à l'ajout de KCl.

Les gels sont caractérisés par compression uniaxiale et spectroscopie UV-Visible entre chaque étape comme représenté en rouge sur la Figure 5. Les étapes de caractérisation n°5 et n°6 ont lieu 4 heures puis 3 jours après l'immersion des gels dans la solution de Fe(II). L'étape n°7 intervient lorsque les gels ont atteint leur gonflement à l'équilibre dans la solution de FeCl₂ et KCl.

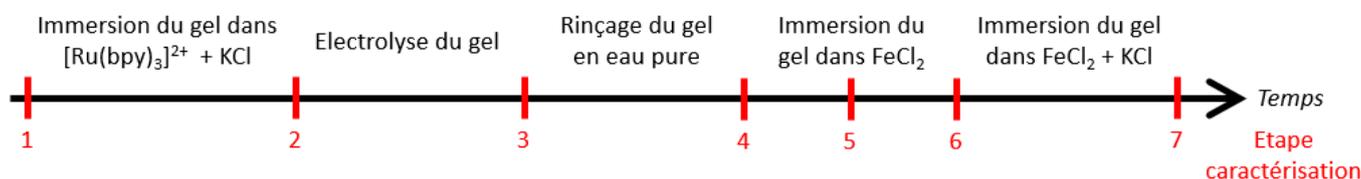


Figure 5. Processus, étape par étape de caractérisation, suivi lors du clivage réversible des points de réticulation supramoléculaire d'un gel dual par électrochimie. L'étape 1 correspond à la caractérisation du gel initial.

Les résultats des caractérisations des gels duals à chaque étape sont regroupés dans la Figure 6.

Indépendamment de la concentration en réticulant supramoléculaire, les gels duals initiaux, i.e. dans leur état de préparation, ont un module d'Young similaire qui est légèrement plus faible que celui mesuré sur un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% ($E = 35 \pm 3$ kPa). Lorsqu'ils sont immergés dans la solution pour l'électrolyse, les gels duals gonflent (Figure 6 (e), étape 2) entraînant une diminution de leurs propriétés mécaniques comme observé sur les gels chimiques et supramoléculaires dans le Chapitre 2 (Figure 17). Du fait de la concentration élevée en KCl (0,1 M), les gels D33RS et D66RS atteignent le même état d'équilibre de gonflement malgré une concentration en réticulant supramoléculaire chargé différente. C'est la raison pour laquelle les modules d'Young mesurés à cette étape sont équivalents pour les deux gels duals.

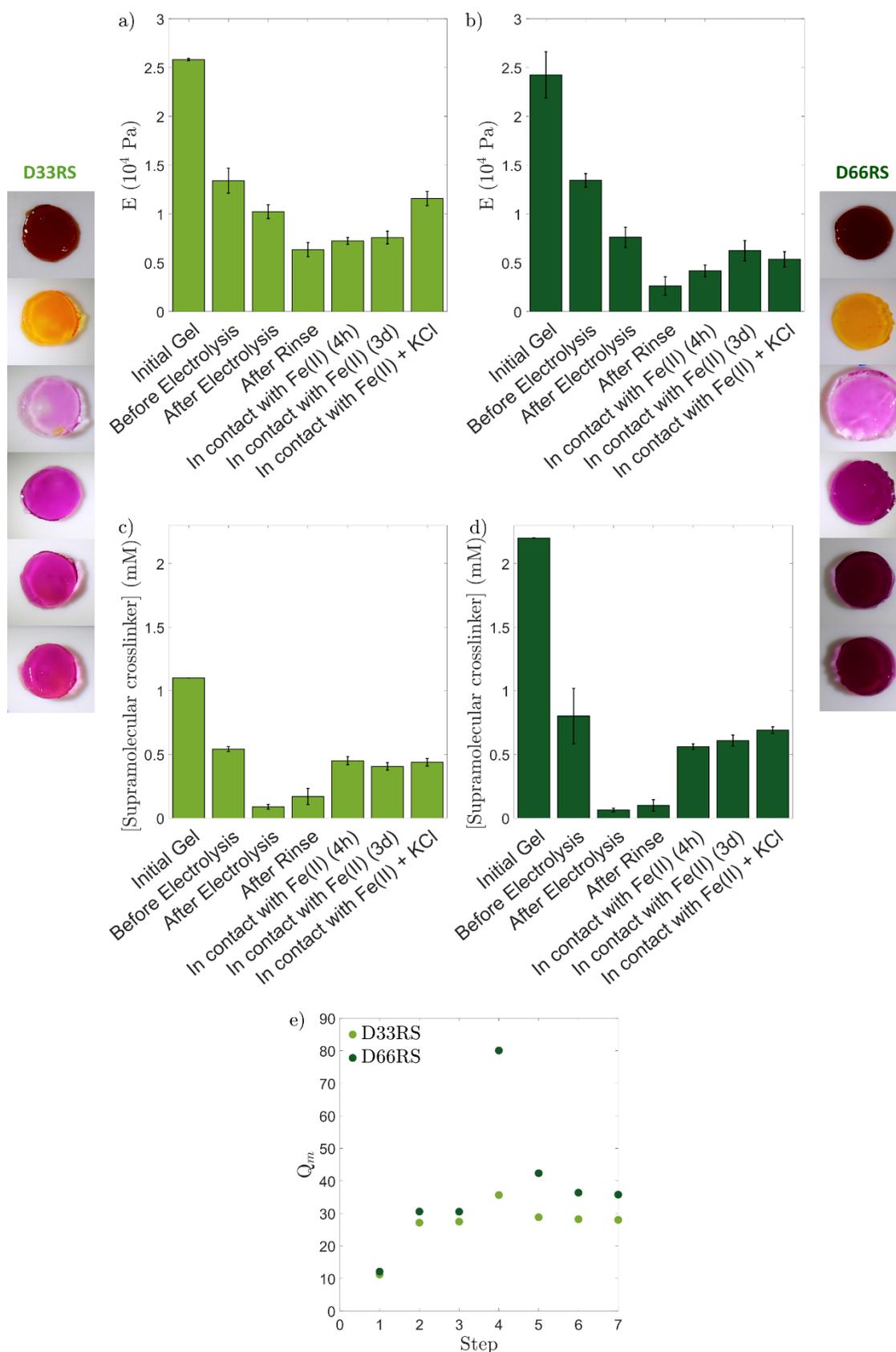


Figure 6. Propriétés des gels duals lors de l'oxydation du réticulant supramoléculaire par électrochimie en présence de 1 mM de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et de 0,1 M de KCl. Les photos à gauche et à droite représentent l'aspect des gels à chaque étape (de l'étape 2 à l'étape 7). Comparaison à chaque étape du module d'Young mesuré par compression uniaxiale sur les gels D33RS (a) et D66RS (b). Comparaison à chaque étape de la concentration en réticulant supramoléculaire dans les gels D33RS et D66RS et mesurée par spectroscopie UV-Visible. (d) Gonflement massique pour les deux gels duals à chaque étape de caractérisation.

Après l'électrolyse, les gels duals ont perdu leur couleur violette et sont devenus jaunes-orangé (couleur de la solution d'électrolyse, due au $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$). Ce changement de couleur souligne l'oxydation du biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ et se traduit par une diminution de la concentration en réticulant supramoléculaire dans le gel (Figure 6 (c) et (d)). Ainsi, les gels duals constitués initialement d'un tiers et de deux tiers de réticulant supramoléculaire n'en contiennent plus que 16 % et 8 % respectivement. Cela correspond à une diminution de la réticulation totale de 25 % pour le gel dual D33RS et de 58 % pour le gel dual D66RS. Cette diminution de la quantité de point de réticulation totale explique la diminution des propriétés mécaniques observées à l'étape n°3 (Figure 6 (a) et (b)). En effet, le module d'Young du gel dual D33RS diminue de 24 % et celui du gel D66RS décroît de 43 %. Comme lors de l'oxydation par le KPS, nous observons que la baisse de la quantité de réticulant supramoléculaire par oxydation électrochimique a un impact direct et quantitatif sur les propriétés mécaniques du gel, ce qui suggère une séparation totale ou partielle des deux types de réticulation au sein du réseau (Schéma 2, scénarios 2 et 3). Cela démontre également que dans le cas des gels duals la plupart des points de réticulation supramoléculaires sont élastiquement actifs. Il y aurait donc une plus faible proportion de défauts dans les gels duals par rapport aux gels ne présentant qu'un seul type de réticulation, ce qui rejoindrait les observations réalisées en diffusion de la lumière (Figure 1 (b)). Ceci pourrait être attribué au fait que la formation du gel soit plus longue dans le cas du réticulant supramoléculaire que dans le cas du gel chimique comme il a été observé lors du suivi de la polymérisation par RMN du proton (Annexe 2.2, Figure S4). Expérimentalement, nous avons également remarqué que le gel chimique prenait plus rapidement en viscosité que le gel supramoléculaire lors de sa préparation. Donc, si le temps d'induction est plus long pour le réticulant supramoléculaire, nous pouvons imaginer que la polymérisation débute avec le réticulant chimique qui forme des zones densément réticulées. Puis le monomère et le réticulant supramoléculaire sont consommés de telle sorte que la réticulation supramoléculaire se répartisse dans le milieu réactionnel de manière plus homogène. Cela pourrait donner lieu à une répartition plus uniforme du réticulant supramoléculaire qui limiterait le nombre réactions de cyclisation à l'origine de la formation des clusters pour le gel chimique⁹. Cela expliquerait alors la plus grande proportion de points de réticulation supramoléculaires élastiquement actifs. Lors de cette expérience de clivage, nous notons également que contrairement au KPS, l'électrolyse ne permet pas un clivage de l'ensemble des points de réticulation supramoléculaire. Nous pensons que certains points de réticulation se reforment au contact de la cathode (qui réduit le Fe(III) en Fe(II)) lorsque le gel est retourné en fin d'électrolyse (Chapitre 3, 2.1). Ceci indique toutefois la réversibilité du clivage par électrolyse.

Cette réversibilité du clivage par électrochimie est aussi visible lors du rinçage des gels (étape de caractérisation n°4). En effet, comme le montre les photos de la Figure 6, les gels duals reprennent

partiellement leur coloration violette après l'étape de rinçage. Cela est également visible sur la mesure de la concentration en réticulant supramoléculaire dans chaque gel (Figure 6 (c) et (d)). Pendant cette étape (Figure 6 (e) étape n°4), il est nécessaire de prendre en compte la variation de l'état de gonflement des gels et donc d'estimer la quantité de réticulant supramoléculaire dans chaque gel via le calcul de $[Réticulant] \times Q_m$ pour pouvoir la comparer à celle mesurée juste après l'électrolyse. Les résultats, résumés dans le Tableau 4, indiquent qu'en effet la quantité de réticulant supramoléculaire dans chaque gel augmente lors du rinçage.

Tableau 4. Comparaison des valeurs de $[Réticulant] \times Q_m$ pour chaque gel entre l'étape n°3 (après électrolyse) et l'étape n°4 (après rinçage). Cette normalisation permet de tenir compte des effets de gonflement des gels.

	D33RS	D66RS
Etape 3 : $[Réticulant] \times Q_m$ (mM)	2,4	2,0
Etape 4 : $[Réticulant] \times Q_m$ (mM)	6,1	8,0

Cette augmentation du taux de réticulation des gels duals n'est pas visible sur les propriétés mécaniques (Figure 6 (a) et (b)). Elle est masquée par l'effet du gonflement qui diminue la valeur du module d'Young (Chapitre 2 Figure 17). Ainsi, le module d'Young du gel D66RS est inférieur à celui du gel D33RS puisqu'il est plus gonflé (Figure 6 (e) étape n°4). La différence de gonflement quant à elle s'explique par le fait que le gel D66RS est moins réticulé (chimiquement) que le gel à D33RS à cette étape (Chapitre 2, 1.3).

La réversibilité du clivage des jonctions supramoléculaires par l'électrochimie est pleinement démontrée par l'immersion des gels duals clivés dans une solution de $FeCl_2$. Les photos prises après 4 h puis 3 jours d'immersion et après l'ajout de KCl témoignent de la reformation du biscomplexe $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ par le renfort de la couleur violette (Figure 6). Les résultats en spectroscopie UV-Visible en Figure 6 (c) et (d) montrent que la concentration en réticulant supramoléculaire réaugmente fortement dans les deux gels duals par rapport à l'étape de rinçage. Comparativement à la concentration initiale dans le gel juste avant l'électrolyse (étape n°2), les gels duals ont reformé la quasi-totalité des liens supramoléculaires par immersion dans une solution de $FeCl_2$ (80 % pour le gel dual D33RS et 86 % pour le gel dual D66RS). La comparaison des valeurs de $[Réticulant] \times Q_m$ indique que l'écart observé est dû à la différence de gonflement dans le cas du gel dont 66 % du réticulant est initialement supramoléculaire. Nous pouvons noter que la reformation des biscomplexes dans le gel est rapide : au bout de 4 h, l'état d'équilibre est déjà atteint. Les différences que nous pouvons voir au-delà de 4 h sont principalement dues au gonflement des gels. Du point de vue des propriétés mécaniques, la reformation de biscomplexes $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ à l'intérieur des gels duals permet d'augmenter les propriétés mécaniques par rapport à l'étape n°4 (rinçage) (Figure 6 (a) et (b)). Le

module d'Young des gels duals gonflés dans la solution de FeCl_2 et de KCl correspond à 86 % et 40 % de sa valeur avant l'électrolyse pour les gels D33RS et D66RS respectivement. La reformation de liens supramoléculaires ne permet pas de retrouver les propriétés mécaniques initiales du gel. En réalité, les modules d'Young obtenus après ajout de Fe(II) correspondent globalement à ceux des gels duals après électrolyse (Figure 6 (a) et (b)). Cela signifie que les propriétés mécaniques des gels en fin d'expérience sont principalement dues aux points de réticulation chimiques et que la reformation d'une quantité plus ou moins importante de liaisons supramoléculaires ne permet pas de créer une quantité importante de point de réticulation élastiquement actif. Nous en déduisons donc que les biscomplexes reformés ont principalement créé des liaisons intra-chaînes plutôt qu'inter-chaînes ce qui conduit à la formation de défauts comme des boucles plutôt qu'à des chaînes élastiquement actives. Ces déductions sont appuyées par les différences de gonflement à l'équilibre observées pour les gels duals avant électrolyse et après leur mise en contact avec du Fe(II) , surtout dans le cas du gel D66RS (Figure 6 (e)). A la fin de l'expérience, les gels duals ont un gonflement plus élevé qu'en début d'expérience. Ceci indique que les réseaux ne sont pas les mêmes et donc que la reformation des biscomplexes ne permet pas de retrouver leur structure initiale. Ces observations font écho aux mises en garde formulées par Hoogenboom *et al.* et Kikuchi *et al.* sur le risque de former des liaisons intra-chaînes plutôt qu'inter-chaînes lorsque le réseau supramoléculaire est formé par association de chaînes préexistantes en présence de cation métallique ayant une très grande affinité pour les terpyridines (Fe(II) , Ni(II))^{2,13}. Les expériences de clivage sur les gels duals montrent donc tout l'intérêt de la voie de synthèse d'hydrogels supramoléculaires que nous proposons. Dans le cas du Fe(II) , elle permet de former un réseau ayant de meilleures propriétés mécaniques du fait de la formation de liaisons inter-chaînes qui participent au réseau élastiquement actif. Cette voie de synthèse offre donc un réel avantage par rapport à ce qui est rapporté dans la littérature pour préparer des hydrogels à partir de biscomplexes $[\text{M}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ayant une grande stabilité thermodynamique et cinétique.

Conclusion

Le réticulant supramoléculaire, basé sur un biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$, que nous avons développé peut être utilisé pour préparer de façon simple un gel dual dans l'eau en une seule étape. La combinaison d'une réticulation non-permanente avec une réticulation covalente permet d'obtenir un hydrogel aux propriétés modulables. La grande stabilité du réticulant supramoléculaire démontrée dans les précédents chapitres permet à ce dernier de se comporter de façon très similaire à un réticulant chimique. Ainsi, nous obtenons des gels duals présentant des propriétés mécaniques similaires à un gel uniquement chimique ou supramoléculaire présentant le même taux de réticulation global. Ces gels duals sont caractérisés par une structure plus homogène que leurs homologues chimiques ou supramoléculaires, où les différents types de réticulation se mélangent partiellement ou pas du tout

et où la majorité de la réticulation supramoléculaire crée des chaînes élastiquement actives. Les propriétés mécaniques et la structure interne de l'hydrogel dual ne semblent pas impactées par cette différence de structure ni par la proportion de réticulant supramoléculaire. Cependant, ce dernier paramètre joue un rôle important dans le gonflement des hydrogels puisqu'il impacte directement le taux de charges de ces réseaux.

L'ajout du réticulant supramoléculaire au sein d'un réseau covalent permet une modulation contrôlée des propriétés mécaniques et de gonflement du gel. En effet, la stimulabilité du réticulant supramoléculaire est conservée dans les gels duals de sorte qu'il est possible de diminuer le taux de réticulation global du gel par l'application d'un *stimulus* extérieur. L'architecture du gel dual permet alors de combiner les avantages des deux types de réticulation : la stimulabilité du lien supramoléculaire et la stabilité de la liaison chimique qui maintient la structure du réseau lors du clivage des points de réticulation supramoléculaires. La conservation de la structure macroscopique est essentielle pour assurer une réversibilité de la stimulabilité des gels duals. Dans le cas du gel supramoléculaire partiellement clivé par le KPS, les points de réticulation supramoléculaires résiduels permettent également de conserver une structure mais nous ne sommes pas assurés que l'effet du KPS soit homogène dans tout le gel. En effet, nous avons vu au cours du Chapitre 3 que, dans un premier temps, le cœur du gel n'était pas impacté par le KPS qui diffuse progressivement à l'intérieur du gel (Figure 9). Ceci peut induire une structure cœur-coque où la coque est plus faiblement réticulée que le cœur (car une plus grande proportion des points de réticulation supramoléculaires sera clivée). Ainsi, le gel dual présente l'avantage de moduler de façon contrôlée les propriétés mécaniques par le clivage total et par conséquent homogène des points de réticulation supramoléculaires dans le gel.

Dans ce chapitre, les différents *stimuli* utilisés pour le clivage du gel supramoléculaire ont été étudiés. Le pH n'est pas le *stimulus* le plus adapté aux gels duals pour induire un clivage contrôlé. En effet, l'acidification ne permet pas de cliver toute la réticulation supramoléculaire même sur des échelles de temps très longues mais elle semble conférer au réticulant supramoléculaire une dynamique qui peut être intéressante pour des propriétés d'auto-cicatrisation par exemple. La basification conduit, quant à elle, à l'hydrolyse du polymère simultanément au clivage du point de réticulation supramoléculaire, ce qui rend le processus de clivage irréversible. Le clivage par l'oxydation chimique au KPS est efficace pour moduler les propriétés mécaniques du gel dual. Néanmoins, le clivage des points de réticulation est irréversible, probablement en raison de la modification des terpyridines mise en évidence dans le Chapitre 3. Ainsi, le contrôle qu'offre l'électrochimie permet à cette technique d'être la plus adaptée pour le clivage des liaisons supramoléculaires. Il permet un clivage efficace et réversible des points de réticulation supramoléculaires des gels duals qui peuvent être presque totalement reformés par diffusion de Fe(II) à l'intérieur du réseau. Toutefois, il a été démontré que les liaisons

supramoléculaires reformées ont principalement lieu au sein d'une même chaîne de sorte qu'une faible proportion de ces liaisons participe aux propriétés mécaniques du matériau. Cette expérience montre les limitations de la formation d'un réseau supramoléculaire par association de chaînes préformées de polymère, dans le cas d'un biscomplexe $[M(\text{tpy})_2]^{2+}$ très stable cinétiquement. Elle met alors en lumière tout l'intérêt de la voie de synthèse que nous proposons et qui assure la formation de points de réticulations supramoléculaires élastiquement actifs.

Références

1. Czarnecki, S., Rossow, T. & Seiffert, S. Hybrid polymer-network hydrogels with tunable mechanical response. *Polymers*. **8**, 1–16 (2016).
2. Xu, X., Jerca, F. A., Jerca, V. V. & Hoogenboom, R. Covalent Poly(2-Isopropenyl-2-Oxazoline) Hydrogels with Ultrahigh Mechanical Strength and Toughness through Secondary Terpyridine Metal-Coordination Crosslinks. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–10 (2019).
3. Ahmadi, M., Löser, L., Fischer, K., Saalwächter, K. & Seiffert, S. Connectivity Defects and Collective Assemblies in Model Metallo-Supramolecular Dual-Network Hydrogels. *Macromol. Chem. Phys.* **221**, (2020).
4. Farina, R., Hogg, R. & Wilkins, R. G. Rate-pH Profile for the Dissociation of Iron(II)- and Cobalt(II)-2,2',2''-Terpyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **7**, 170–172 (1968).
5. Burgess, J. & Twigg, M. V. Kinetics of aquation of bis(2,2';6',2''-terpyridyl)iron(II) in acidic media and its reaction with cyanide ion. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2032–2036 (1974).
6. Kulicke, W. M., Kniewske, R. & Klein, J. Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide. *Prog. Polym. Sci.* **8**, 373–468 (1982).
7. Marandi, G. B., Esfandiari, K., Biranvand, F., Babapour, M., Sadeh, S. & Mahdavinia, G. R. PH sensitivity and swelling behavior of partially hydrolyzed formaldehyde-crosslinked poly(acrylamide) superabsorbent hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 1083–1092 (2008).
8. Weiss, N. & Silberberg, A. Inhomogeneity of Polyacrylamide Gel Structure From Permeability and Viscoelasticity. *Br Polym J* **9**, 144–150 (1977).
9. Naghash, H. J. & Okay, O. Formation and structure of polyacrylamide gels. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 971–979 (1996).
10. Baselga, J., Llorente, M. A., Hernández-Fuentes, I. & Piérola, I. F. Polyacrylamide gels. Process of network formation. *Eur. Polym. J.* **25**, 477–480 (1989).
11. Di Lorenzo, F. & Seiffert, S. Nanostructural heterogeneity in polymer networks and gels. *Polym. Chem.* **6**, 5515–5528 (2015).
12. Gombert, Y., Roncoroni, F., Sánchez-Ferrer, A. & Spencer, N. D. The hierarchical bulk molecular structure of poly(acrylamide) hydrogels: Beyond the fishing net. *Soft Matter* **16**, 9789–9798 (2020).

13. Asoh, T. A., Yoshitake, H., Takano, Y. & Kikuchi, A. Fabrication of self-healable hydrogels through sol-gel transition in metallo-supramolecular aqueous solution by aeration. *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 2534–2539 (2013).

Conclusion générale

Jusqu'à aujourd'hui, la littérature rapporte la préparation d'hydrogels supramoléculaires réticulés à partir du biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ en procédant par association de chaînes de polymère porteuses de groupements terpyridines en présence d'un cation métallique. Alternativement, nous avons mis au point un réticulant supramoléculaire constitué du biscomplexe préformé et de deux fonctions vinyliques pouvant réagir avec des monomères par polymérisation radicalaire. Cette stratégie avait pour objectif principal de synthétiser dans l'eau un hydrogel supramoléculaire à partir du réticulant supramoléculaire et de différents monomères en une seule étape par polymérisation radicalaire, une méthode couramment utilisée pour la préparation de gels chimiques.

Le premier challenge de ce travail de thèse a été de valider le concept de cette voie de synthèse. Pour cela, nous avons copolymérisé le réticulant supramoléculaire avec le monomère d'acrylamide fréquemment étudiés dans les gels covalents. Des hydrogels supramoléculaires présentant la couleur caractéristique du biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (le violet) et ayant un comportement rhéologique caractéristique d'un gel viscoélastique ont été obtenus avec succès. Les charges apportées par le réticulant supramoléculaire donnent alors aux gels des propriétés de gonflement similaires à celles d'hydrogels polyélectrolytes. La viabilité de la synthèse est notamment permise par la grande stabilité thermodynamique et cinétique du biscomplexe qui assure la formation d'une liaison supramoléculaire ayant un temps de vie plus long que la durée de la synthèse. Nous avons par ailleurs démontré que sur les échelles de temps sondées par la rhéologie ($10^{-2} - 10^4$ s), la diffusion dynamique de la lumière ($10^{-6} - 1$ s) et la RMN double quanta ($10^{-4} - 10^{-2}$ s) le réticulant supramoléculaire se comporte comme une liaison covalente, i.e. une liaison non dynamique.

Les propriétés mécaniques et la structure du gel supramoléculaire ont été étudiées et comparées à celles d'un gel d'acrylamide réticulé de façon covalente par le *N,N'*-Méthylènebisacrylamide (MBA). Remarquablement, les deux types de gels présentent des propriétés rhéologiques proches, leurs modules élastiques G' étant égaux pour un même taux de réticulation dans la gamme étudiée (de 0,5 à 4 mol% par rapport au monomère à 8 wt% dans l'eau). Cette observation s'explique par la similarité de la structure du réseau élastiquement actif à grande échelle mesurée par diffusion dynamique de la lumière (40 – 200 nm). En effet, les deux types de gels présentent un degré d'hétérogénéité similaire à cette échelle et une longueur de corrélation ξ identique. De plus, les caractérisations de la structure du gel supramoléculaire dans son état de préparation ou après l'application d'un *stimulus* extérieur qui clive la réticulation supramoléculaire ont permis de démontrer que la structure de ce gel est composée de zones densément et faiblement réticulées. Les zones fortement réticulées sont assimilables à des clusters dont la structure dépend du taux de réticulation, la concentration en monomère dans le gel étant constante (8 wt%). En effet, la masse molaire moyenne entre points de réticulation diminue avec le taux de réticulation et la distribution en taille de ces segments augmente.

Si ces chaînes forment un réseau élastiquement actif, elles ne contrôlent pas les propriétés rhéologiques de l'hydrogel. Ce sont les chaînes de polymère participant à la connexion des clusters par formation de zones inter-clusters de densité plus faible qui contrôlent les propriétés mécaniques globales, en particulier l'élasticité du gel supramoléculaire. De cette façon, si la quantité de réticulant supramoléculaire diminue dans les clusters mais que ces derniers persistent, le module élastique du gel reste inchangé. Dans sa globalité, la structure du gel supramoléculaire rappelle donc celle des gels covalents d'acrylamide réticulés par le MBA. Néanmoins, notre comparaison des deux types de gels d'acrylamide a permis d'identifier quelques différences structurales. Contrairement au réseau supramoléculaire, les clusters du gel chimique forment un sous-réseau de chaînes dont la distribution en masse entre deux points de réticulation ne varie pas avec le taux de réticulation dans la gamme étudiée (0,5 à 4 mol%). L'élasticité des gels chimiques étant définie par les chaînes qui relient les clusters, ces divergences à l'échelle des zones densément réticulées n'ont pas d'impact direct sur les propriétés rhéologiques du gel. Néanmoins, c'est bien la nature du réticulant (supramoléculaire ou chimique) qui différencie drastiquement nos hydrogels comme nous l'avons montré dans notre étude de stimulabilité.

Une différence majeure entre les gels chimiques et supramoléculaires réside dans la stimulabilité de la réticulation supramoléculaire. En effet, le gel supramoléculaire présente des liaisons dormantes qui peuvent être activées par un *stimulus* extérieur pour effectuer la transition entre le gel et une solution de polymère. Nous avons montré que, selon le *stimulus* utilisé (pH, oxydation chimique ou électrochimique), il est possible d'effectuer une transition totale ou partielle. La transition partielle qui permet de diminuer le taux de réticulation du gel supramoléculaire offre la possibilité de moduler les propriétés mécaniques du gel de façon contrôlée. Il est alors possible d'explorer la gamme de module mécanique s'étendant entre celui du gel initial et la solution de polymère. Au-delà de l'intérêt offert par la modulation des propriétés du gel, la stimulabilité a ouvert la voie à une nouvelle façon de caractériser la structure initiale des gels supramoléculaires notamment en étudiant la solution de polymère obtenue par le clivage total du gel. Cette méthode se base sur la compréhension du mécanisme de clivage de la réticulation supramoléculaire à l'échelle moléculaire. Alors que le pH joue sur le degré de protonation des fonctions terpyridines ou sur la précipitation d'hydroxydes de fer, l'oxydation chimique ou électrochimique modifie le degré d'oxydation du cation métallique au sein du biscomplexe. Le biscomplexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{3+}$ ainsi formé est instable thermodynamiquement et se décompose en quelques fractions de seconde en des ligands terpyridines libres et une espèce à base de Fe(III) que nous n'avons pas identifiée de façon exacte. Nous avons alors cherché à évaluer la réversibilité de la stimulabilité du gel, notamment après clivage total du gel supramoléculaire. Une réversibilité partielle est observée en jouant avec le *stimulus* pH tandis qu'il s'est avéré impossible de

reformer un gel, même partiellement, à partir de la solution de polymère obtenue par oxydation du fer. En travaillant avec un gel dual présentant à la fois une réticulation supramoléculaire stimuable et une réticulation chimique naturellement non stimuable, nous avons pu montrer que la réversibilité était uniquement réalisable dans le cas d'une oxydation électrochimique douce dans un environnement contrôlé. Contrairement aux autres *stimuli* étudiés (pH et oxydation chimique), cette voie permet de limiter la modification de la nature chimique des groupements terpyridines. En effet, dans le cas de l'oxydation chimique, la modification de ces fonctions empêche la réversibilité. L'oxydation électrochimique sera donc privilégiée pour son efficacité et sa réversibilité. Elle a notamment permis de comparer les propriétés mécaniques d'un gel dual avant et après stimulation. Lors de la reformation des biscomplexes $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ à l'intérieur du réseau dual, la majorité du réticulant supramoléculaire régénéré crée des liaisons intra-chaînes qui ne permettent pas d'obtenir des points de réticulation élastiquement actifs. Les propriétés mécaniques des gels sont alors plus faibles qu'initialement, i.e. avant le clivage. Nous avons ainsi montré l'intérêt de la voie de synthèse des gels supramoléculaires que nous proposons par rapport à celle utilisée par la littérature dans le cas d'un biscomplexe de Fe(II).

Dans un premier temps, le réticulant supramoléculaire n'a finalement été étudié que pour former un hydrogel d'acrylamide, ce qui convient pour établir une preuve de concept. Cependant, nous avons testé notre réticulant dans un contexte élargi afin de sonder sa versatilité. Dans ce contexte, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser des gels duals d'acrylamide combinant réticulation chimique et supramoléculaire. Les gels duals ont des propriétés mécaniques équivalentes à un gel ne présentant qu'un seul des deux types de réticulation au même taux de réticulation. Néanmoins, l'homogénéité du réseau dual est plus grande que celle des gels chimiques ou supramoléculaires à l'échelle des chaînes de polymère qui connectent les zones densément réticulées. D'autre part, nous avons conclu à une ségrégation partielle ou totale des types de réticulation dans des clusters différenciés au sein du gel dual. Ces observations pourraient être attribuées à une différence de temps d'induction de la polymérisation de l'acrylamide en présence de réticulant chimique ou supramoléculaire. La structure des gels duals nécessiterait alors une étude plus approfondie.

Ainsi, nous avons développé un réticulant supramoléculaire nous permettant de synthétiser de façon simple un hydrogel supramoléculaire qui présente des similitudes mais aussi quelques différences remarquables avec un gel réticulé chimiquement. C'est donc une voie de synthèse viable pour l'élaboration de gels supramoléculaires qui allie la stimulabilité des liaisons non-covalentes à la stabilité et la force des propriétés mécaniques d'un gel réticulé par une liaison supramoléculaire quasi-covalente. Notre approche fournit alors des perspectives innovantes :

- La réalisation de gels duals ouvre la voie de la versatilité puisqu'elle montre que le réticulant supramoléculaire s'accorde parfaitement à la présence d'un réticulant chimique lors de la polymérisation. Concernant les monomères polymérisables avec notre réticulant, nous pourrions tester la possibilité de former des hydrogels à base d'acrylate ou d'autres monomères d'acrylamide. Il serait par exemple tout à fait intéressant de réaliser un hydrogel supramoléculaire de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) afin de combiner la stimulabilité des points de réticulation à celle des chaînes de polymère. Nous pourrions ainsi préparer un hydrogel doublement-stimulable sensible à des *stimuli* activables de façon indépendante. Au-delà de l'aspect fondamental, ce type de système pourrait motiver de nouvelles applications. Nous pourrions également varier la nature du cation métallique afin de moduler la dynamique du biscomplexe $[M(tpy)_2]^{2+}$ et donc les propriétés mécaniques du gel. Si la voie de synthèse proposée peut s'avérer plus difficile à appliquer dans le cas d'un complexe labile (réticulant supramoléculaire non stable sur la durée de la polymérisation), il est toujours possible d'oxyder un gel dual réticulé par le biscomplexe $[Fe(tpy)_2]^{2+}$ et de faire diffuser un cation métallique différent pour reformer les liaisons supramoléculaires. La labilité du nouveau complexe pourra alors permettre de reformer des liaisons supramoléculaires inter-chaînes de façon spontanée ou sous contrainte.
- De façon similaire, nous pensons que les gels duals étudiés dans ce manuscrit seraient de bons candidats pour la réalisation de gels à mémoire de forme. En effet, la présence de la réticulation chimique permet d'obtenir un matériau déformable qui conserve malgré tout une certaine structure après clivage des liaisons supramoléculaires. En utilisant la réversibilité de la stimulation par oxydation électrochimique, il serait envisageable de reformer des liaisons supramoléculaires par diffusion d'un cation métallique à l'intérieur du réseau tout en imposant à l'hydrogel une forme sous contrainte. De cette façon, la reformation des liens supramoléculaires figerait la structure et donc la forme du matériau qui devrait être conservée en libérant l'hydrogel de la contrainte.
- Notre concept pourrait également être élargi à d'autres systèmes macromoléculaires réticulés et notamment à la réalisation de microgels duals. Les microgels sont l'équivalent des hydrogels mais à l'échelle nanométrique (entre 50 nm et 5 μ m), c'est-à-dire des particules colloïdales constituées d'un réseau tridimensionnel de chaînes de polymère réticulées entre elles. Le travail réalisé précédemment par Julien Es Sayed¹ a montré qu'il était possible d'élaborer des microgels de poly(*N*-isopropylmethacrylamide) (PNIPMAM) uniquement réticulés par des biscomplexes $[Fe(tpy)_2]^{2+}$. Comme nos hydrogels supramoléculaires, les microgels obtenus présentaient une stimulabilité permettant de stabiliser des émulsions de type Ramsden-Pickering stimulables. Nous pouvons alors envisager d'utiliser le réticulant supramoléculaire

que nous avons développé pour synthétiser des microgels réticulés à la fois de façon covalente et supramoléculaire. Cela permettrait d'étendre les capacités du système proposé par Julien Es Sayed au-delà de la destruction totale du microgel par clivage des jonctions supramoléculaires. En effet, dans le cas des microgels duals, il serait possible de moduler à souhait les propriétés mécaniques (rigidité) des gels ainsi que leur gonflement ce qui induirait une éventuelle modulation des propriétés de stabilisation des interfaces.

Notre travail a permis de démontrer la viabilité et la versatilité d'une nouvelle méthode d'élaboration d'hydrogels entièrement supramoléculaires ou duals. Nous avons progressé dans notre compréhension concernant la façon dont ils se forment par polymérisation et les relations structure-propriétés des hydrogels formés. Notre étude a également mis en évidence quelques avantages de notre stratégie laissant entrevoir des perspectives prometteuses. Ces dernières visent l'implémentation de ce réticulant et l'adaptation de cette voie de synthèse à de nouveaux systèmes macromoléculaires permettant de répondre aux besoins de nouvelles applications ou bien encore de questionner des aspects plus fondamentaux.

Références

1. Es Sayed, J., Meyer, C., Sanson, N. & Perrin, P. Oxidation-Responsive Emulsions Stabilized by Cleavable Metallo-Supramolecular Cross-Linked Microgels. *ACS Macro Lett.* **9**, 1040–1045 (2020).

Annexes

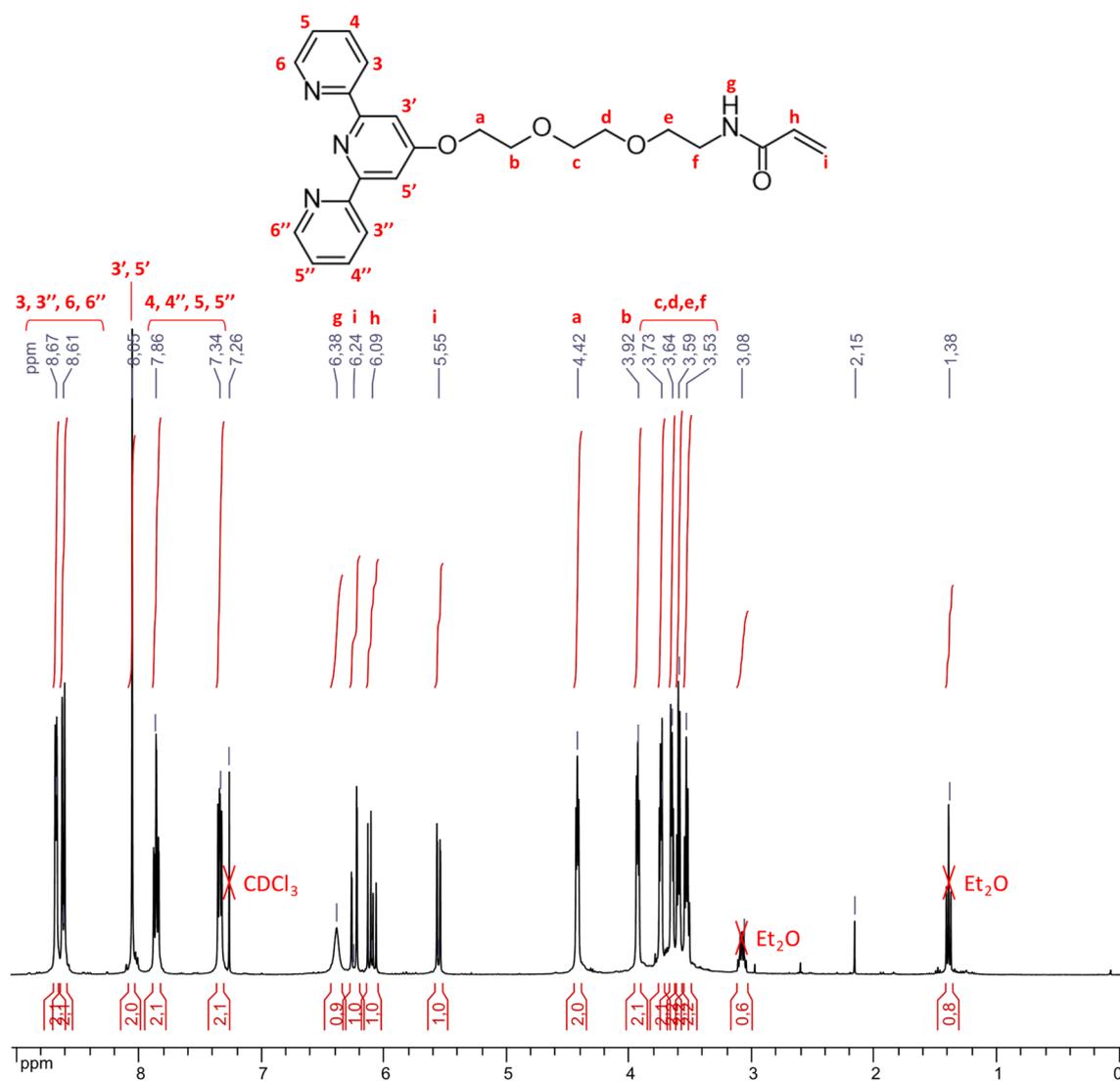
Annexe 2.1 : Préparation des hydrogels

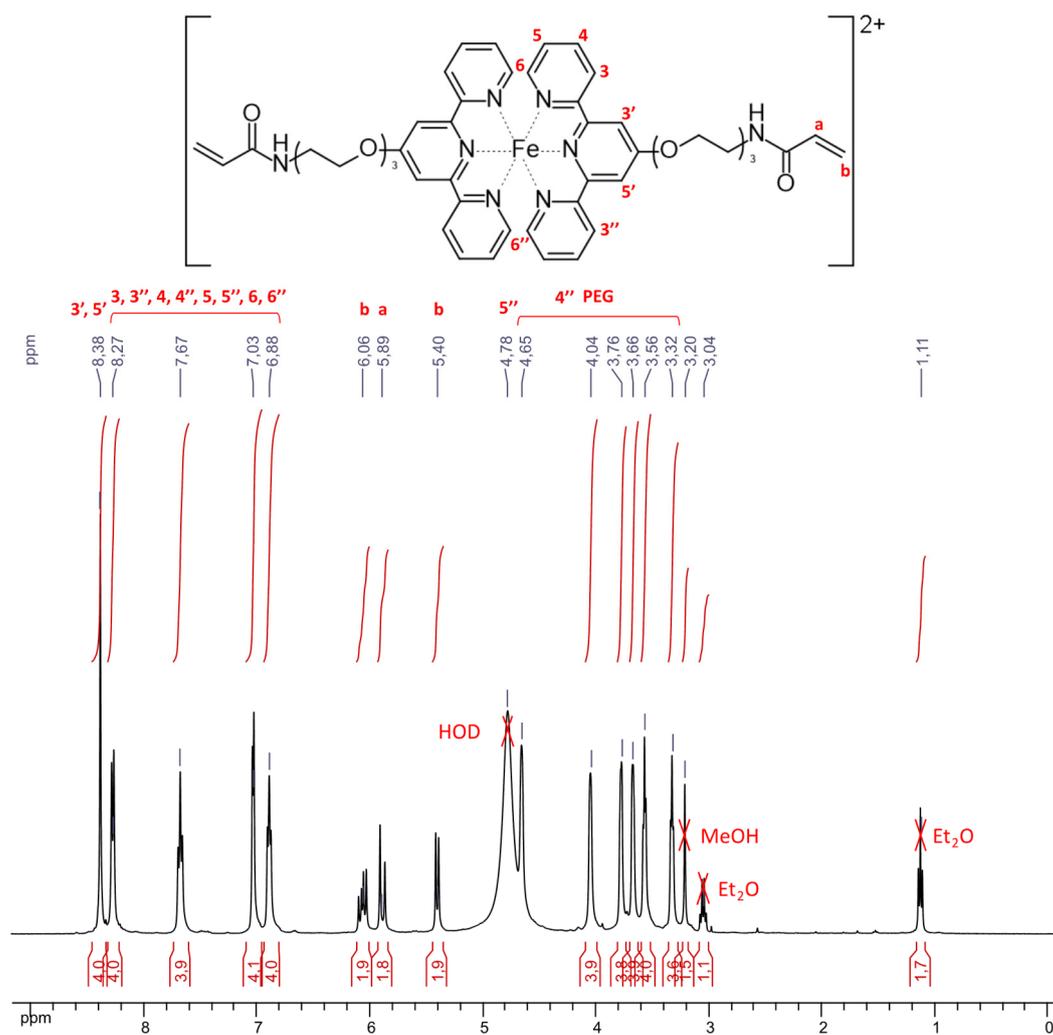
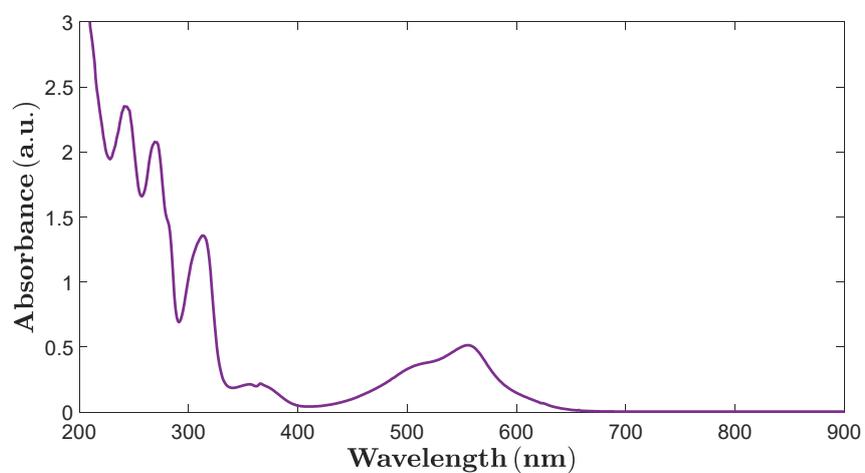
Les hydrogels de polyacrylamide (PAM) sont préparés par copolymérisation de monomère d'acrylamide et d'un réticulant (soit le MBA, soit le réticulant supramoléculaire synthétisé). Le même protocole de préparation est utilisé pour les deux types de réticulant.

Pour préparer un gel chimique à 8,0 wt% en polymère et 0,30 mol% en réticulant, 0,80 g d'AM (11 mmol) et 5,2 mg de MBA (0,034 mmol) sont dissouts dans 9,2 g d'eau distillée. Cette solution est ensuite dégazée pendant environ 1 h en y faisant buller du N₂ pour éviter que le dioxygène de l'air ne réagisse avec les radicaux libres générés lors de la polymérisation. Dans l'atmosphère inerte d'une boîte à gant, 7,4 mg de VA044 (0,023 mmol) sont ajoutés à la solution de monomère et de réticulant. Le mélange réactionnel est agité et est rapidement transféré dans un moule constitué de deux lames de verre recouvertes d'un film de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) séparées par une entretoise de 1,5 mm d'épaisseur en silicone. Le moule est entouré de parafilm puis est transféré dans un contenant fermé hermétiquement pour éviter toute détérioration de l'atmosphère de N₂. L'ensemble est sorti de la boîte à gant et mis dans une étuve à 30 °C pour la polymérisation. Après 40 h, le gel est sorti du moule et coupé en échantillons de différentes formes selon les expériences de caractérisation qui seront à réaliser.

Si les quantités de réticulant et de VA044 sont trop faibles pour être pesées directement avec la balance, des solutions mères plus concentrées sont préparées puis diluées dans le milieu réactionnel. Ces solutions sont elles aussi dégazées et la solution de VA044 est préparée directement dans la boîte à gant pour éviter que l'initiateur ne se décompose avant d'être ajouté au milieu réactionnel.

Annexe 2.2 : Supporting Information de l'article

Figure S1. ^1H NMR spectrum of half crosslinker **2** in CDCl_3 .

Figure S2. ^1H NMR spectrum of **crosslinker 3** in D_2O .Figure S3. UV-Visible spectrum of supramolecular **crosslinker 3** at 25°C in deionized water.

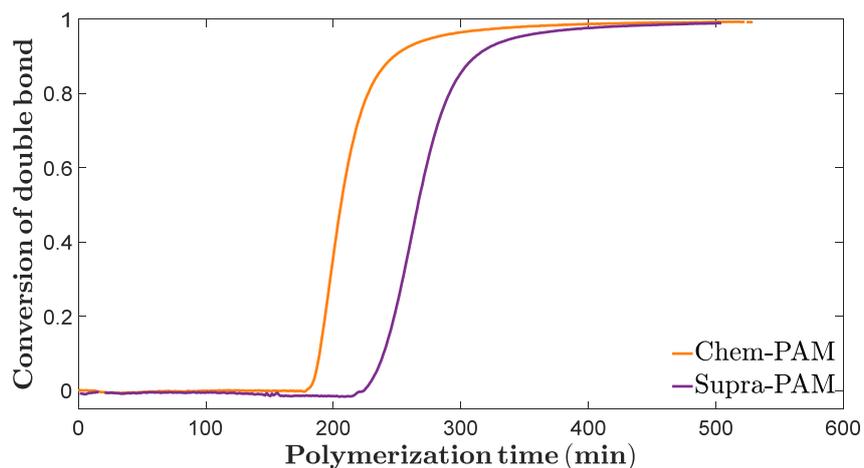


Figure S4. Polymerisation kinetics for chemically and physically crosslinked hydrogels at 30°C, as monitored by ^1H solution NMR. The conversion is deduced from the area under the peak corresponding to the vinylic proton $=\text{CH}_2$ in cis position compared to $=\text{CH}$.

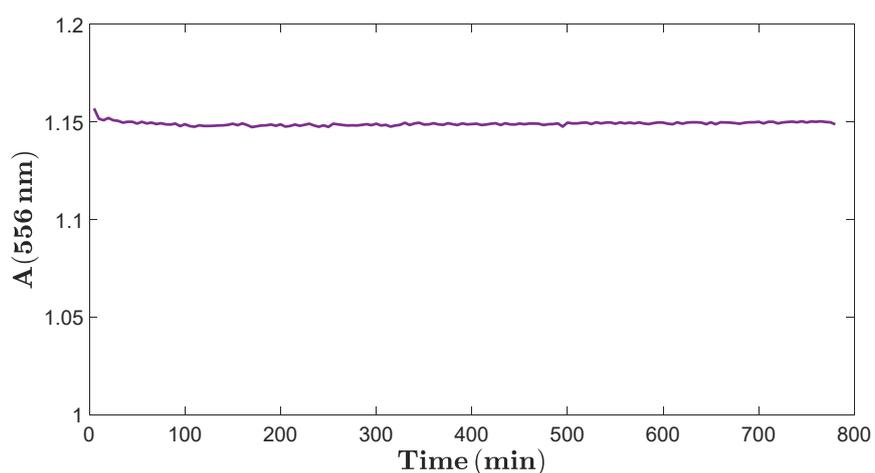


Figure S5. UV-Visible study of the synthesized supramolecular crosslinker stability in an aqueous medium at 30 °C.

Crosslinker feed ratio (mol%)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
G'_{theo} (Pa)	1 430	2 850	5 680	8 560	11 100

Table S1. Elastic modulus computed using the rubber elasticity theory applied to an ideal network described by the phantom model.

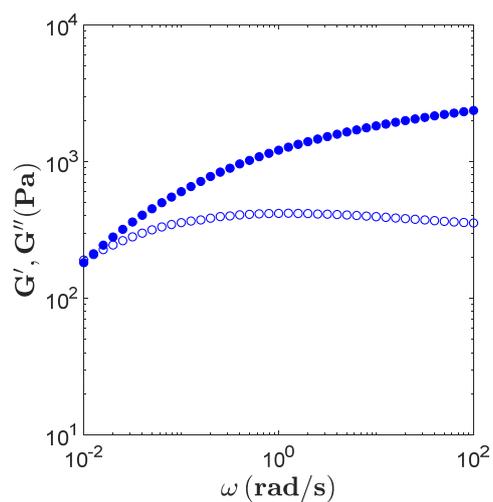


Figure S6. Dynamic shear properties of linear PAM solutions in preparation state and at the same polymer concentration than Supra-PAM and Chem-PAM hydrogels (8 wt%). Storage modulus (G' , solid) and loss modulus (G'' , open) as a function of the angular frequency (25 °C, $\gamma = 1$ %).

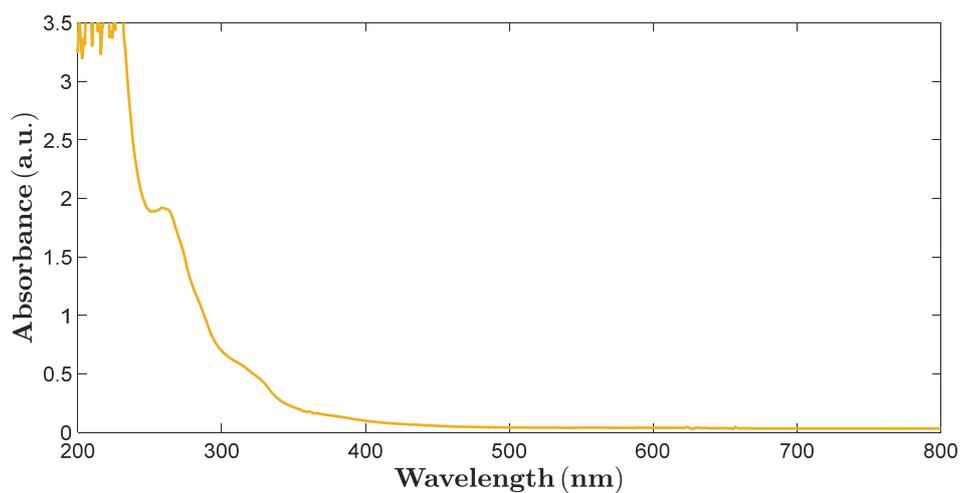


Figure S7. UV-Visible spectrum of the solution resulting from the total cleavage of a supramolecular gel (crosslinker feed ratio: 0.3 mol%) using a KPS treatment.

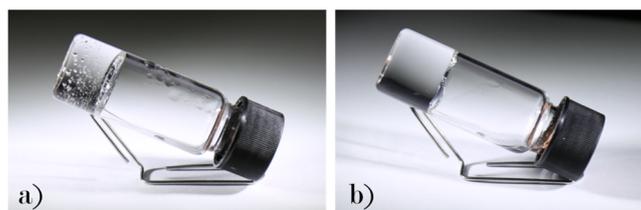


Figure S8. Chem-PAM hydrogel (crosslinker feed ratio: 0.3 mol%) (a) before and (b) after treatment with 40 molar equivalents of KPS compared to crosslinker concentration in the gel.

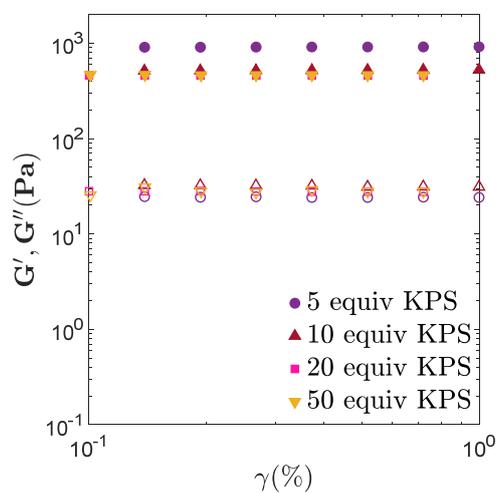


Figure S9. Storage modulus (G' , solid symbols) and loss modulus (G'' , open symbols) as a function of the strain amplitude (25 °C, $f = 1$ Hz) measured by rheology on Supra-PAM hydrogels oxidized by various quantity of KPS.

Annexe 2.3 : Propriétés rhéologiques dynamiques des gels

Les propriétés rhéologiques dynamiques des gels sont également mesurées sur un des gels chimiques ou supramoléculaires réticulés à 0,2 mol% à l'aide d'un rhéomètre ARES (TA Instruments) équipé de géométries planes (25 mm de diamètre). La géométrie haute est choisie striée pour éviter tout glissement entre la géométrie et l'échantillon. Des disques de gel (26 mm de diamètre) sont chargés dans le rhéomètre puis l'entrefer est fixé de sorte que la force normale soit égale à 0,3 N. Le gel est recouvert d'huile de paraffine pour éviter l'évaporation de l'eau et un balayage en fréquence est effectué ($\gamma = 1\%$, $\omega = 10^{-4}$ rad/s - 10^2 rad/s). Les résultats obtenus pour chaque gel sont présentés dans la figure ci-dessous.

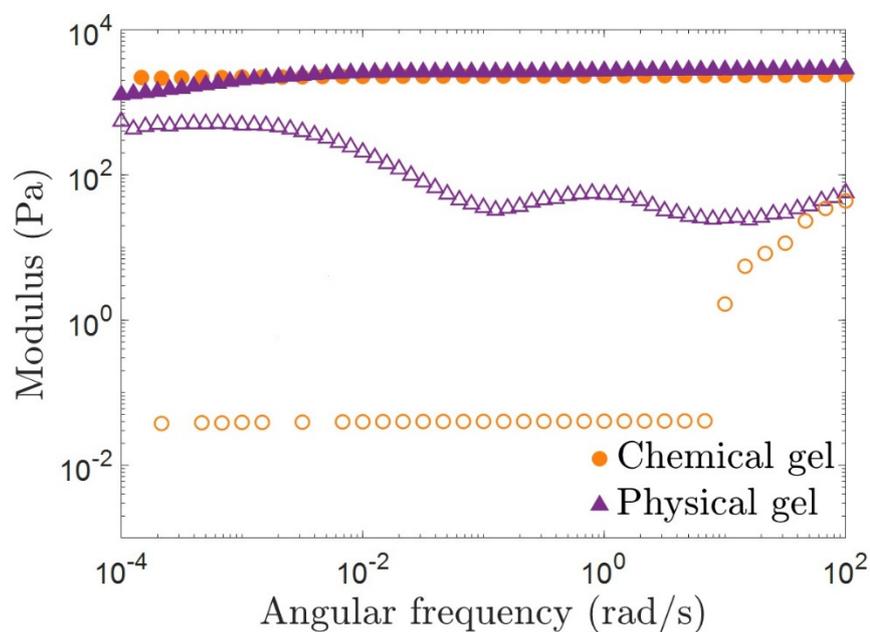


Figure 1. Propriétés rhéologiques dynamiques des gels chimiques (orange) et supramoléculaires (violet) réticulé à 0,2 mol%. Module élastique (G' , symbole plein) et module visqueux (G'' , symbole vide) en fonction de la fréquence angulaire mesurés sur l'état de préparation (25 °C, $\gamma = 1\%$). Le module visqueux étant trop faible pour être mesuré correctement par l'instrument, l'appareil impose une valeur de 0,04 Pa.

Annexe 2.4 : Evaluation de la proportion de chaînes pendantes par RMN DQ

Comme présenté dans la partie 1.2 du Chapitre 2, la RMN DQ permet d'évaluer la quantité de défauts dans un gel ($1-f_{EEC}$). Ces défauts peuvent être des chaînes pendantes qui ont un temps de relaxation transverse $T_{2,int}$ intermédiaire ou des extractibles, i.e. des chaînes non connectées au réseau, qui ont un temps de relaxation transverse $T_{2,long}$ long. Il est possible de séparer la contribution de chacun de ces défauts au signal de référence $S_{Ref}(\tau_{DQ})$ et de calculer la proportion de polymère engagé dans les chaînes pendantes. Les résultats pour les gels chimiques et supramoléculaires calculés à différents taux de réticulation sont résumés dans la figure ci-dessous.

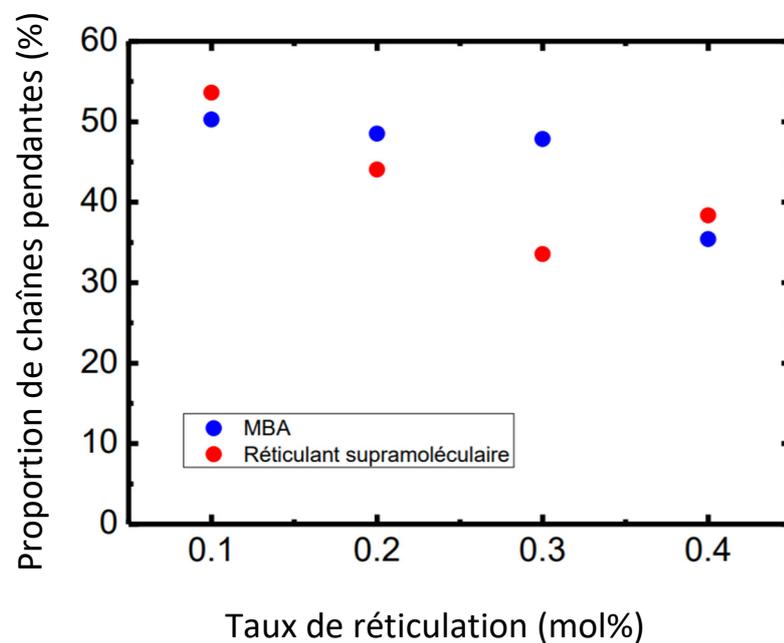


Figure 2. Evolution de la proportion de polymère engagé dans les chaînes pendantes en fonction du taux de réticulation pour les gels chimique et supramoléculaire.

Annexe 3.1 : Caractérisation UV-Visible du réticulant supramoléculaire

Le réticulant supramoléculaire **3** que nous avons mis au point est caractérisé par sa couleur violette et une bande d'absorption à 556 nm dont la courbe d'étalonnage à 25 °C est présentée ci-dessous.

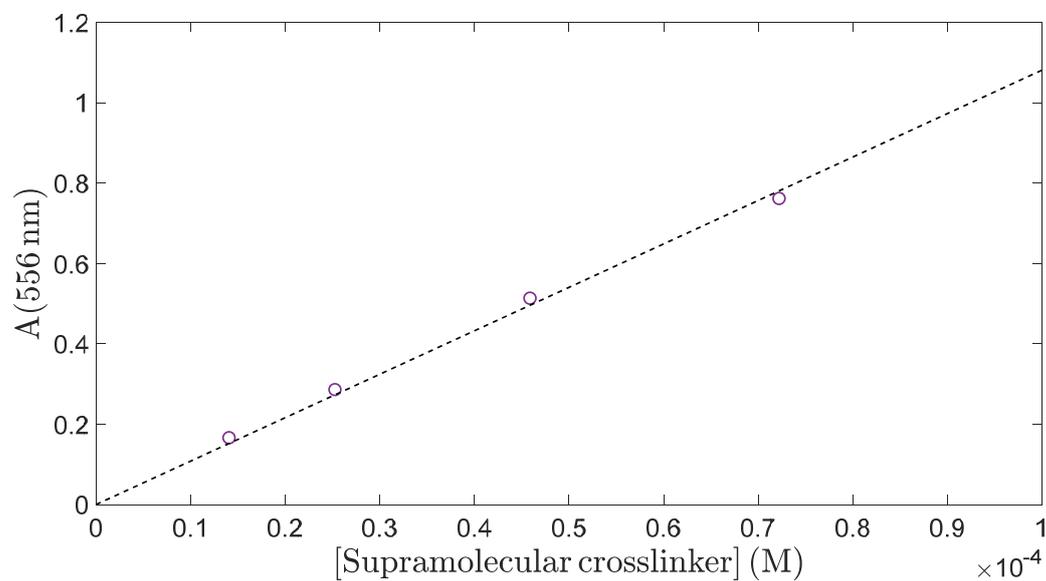


Figure 3. Absorption du réticulant supramoléculaire à 556 nm en fonction de sa concentration en solution à 25 °C. Les résultats sont ajustés par une loi linéaire qui donne accès au coefficient d'extinction molaire du complexe $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ dans l'eau pure, $\epsilon_{556 \text{ nm}} = 10\,810 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Annexe 3.2 : Gonflement d'un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% dans une solution saline de KCl

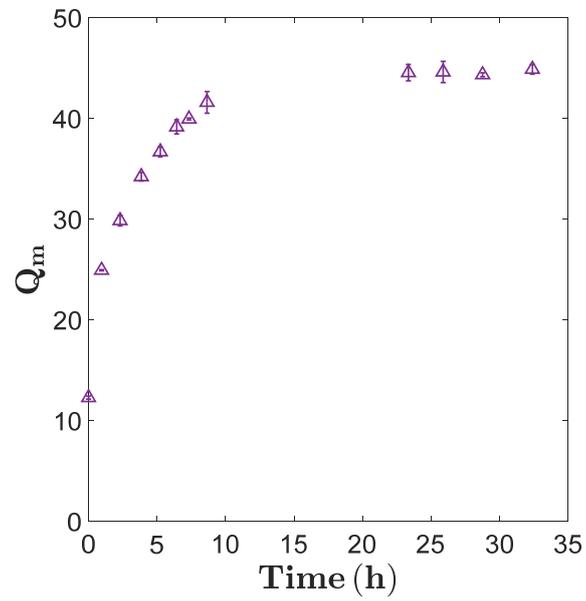


Figure 4. Evolution du gonflement massique d'un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% dans une solution de KCl (1 mM) en fonction du temps à 25 °C.

Annexe 3.3 : Suivi de l'épaisseur de la zone d'action du KPS avec le temps

Un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% est synthétisé dans le capillaire d'une pipette pasteur en verre. Puis, une solution de KPS à 4,3 mM est ajoutée au-dessus du gel. A partir de cet ajout, une photo de la pipette en verre est prise toutes les 10 minutes pendant 5 heures. Le traitement par Image J des photos obtenues permet de mesurer le profil en niveau de gris le long d'un axe vertical orienté dans la profondeur du gel (Figure 5). La chute brutale du niveau de gris observé au début du profil correspond au front entre la solution de KPS et le gel supramoléculaire. La distance sur laquelle s'effectue cette chute du niveau de gris est considérée comme l'épaisseur de gel sur laquelle l'effet du KPS est visible et pourra être comparée à l'épaisseur du gel partiellement clivé.

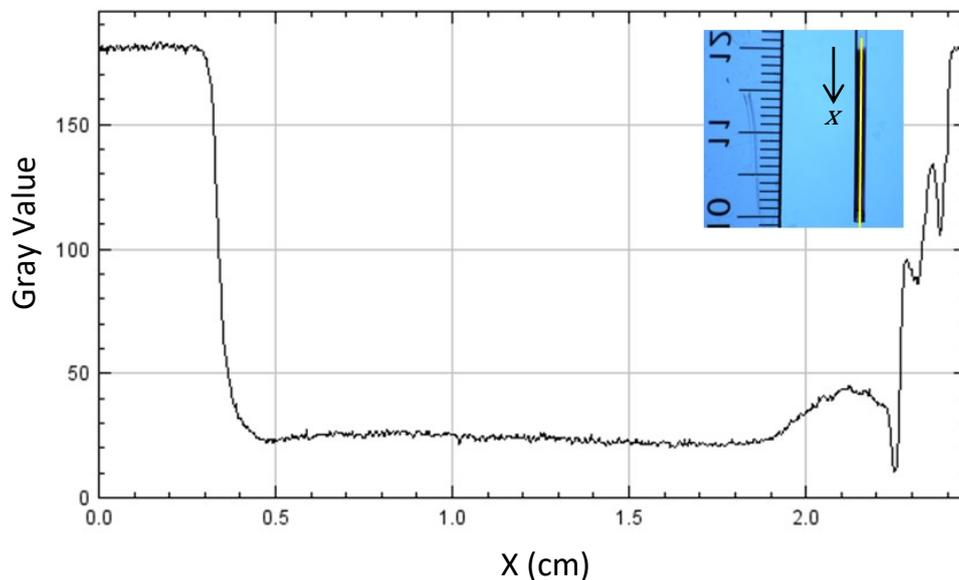


Figure 5. Profil de niveau de gris mesuré selon l'axe vertical jaune sur la photo en haut à gauche. La photo a été prise juste après l'ajout de KPS au-dessus d'un gel supramoléculaire réticulé à 0,3 mol% (en sombre sur l'image).

La Figure 6 montre qu'au fur et à mesure du temps cette chute est de moins en moins brutale et donc que l'épaisseur de gel affecté par le KPS croît (Figure 7).

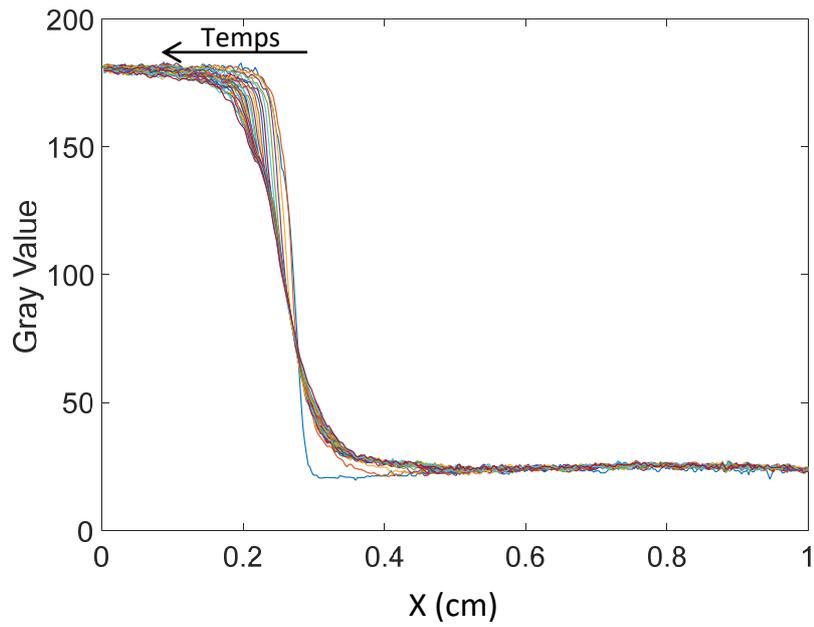


Figure 6. Evolution du profil de niveau de gris présenté dans la Figure 5 en fonction du temps. La chute du niveau de gris devient de plus en plus douce avec le temps.

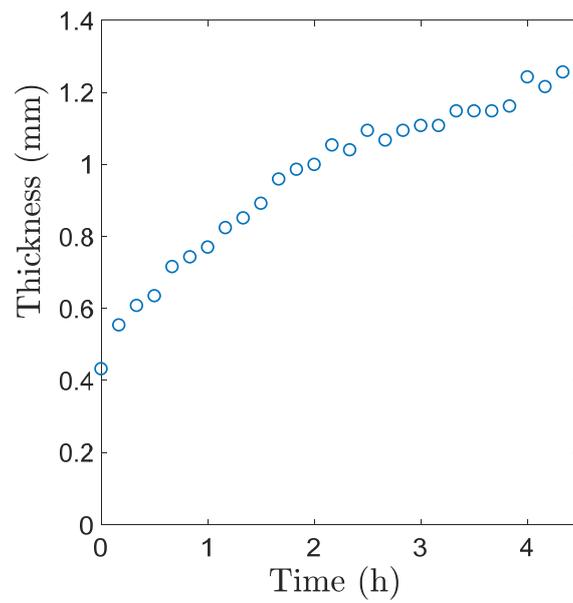


Figure 7. Evolution de l'épaisseur de la couche de gel où le KPS a fait effet en fonction du temps. Ces résultats sont calculés à partir de la Figure 6 : l'épaisseur mesurée correspond au ΔX sur lequel se fait la chute du niveau de gris.

Annexe 3.4 : Courbe de calibration du PEGTpy et du PEGTpy₂Fe²⁺

Les courbes de calibration d'absorption en spectroscopie UV-Visible du PEGTpy et du PEGTpy₂Fe²⁺ sont présentées dans la Figure 8. Elles permettent d'évaluer les coefficients d'extinction molaire des différents composés à des longueurs d'onde variées (Tableau 1).

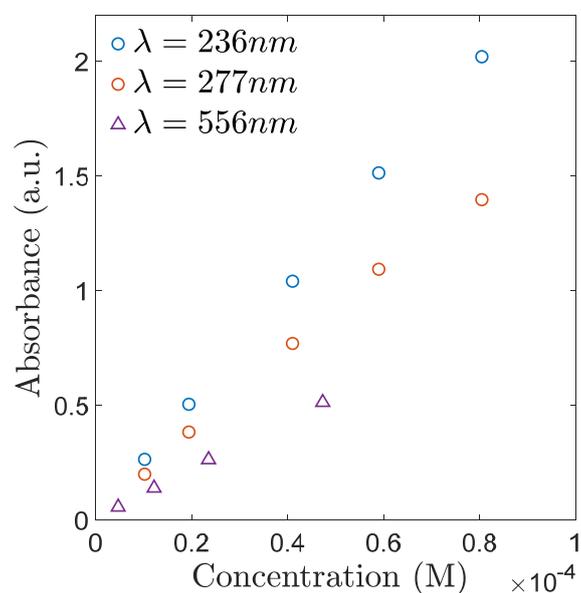


Figure 8. Courbes de calibration mesurées sur une solution aqueuse de PEGTpy (●) ou de PEGTpy₂Fe²⁺ (▲) à 25 °C par spectroscopie UV-Visible.

Tableau 1. Coefficients d'extinction molaire à différentes longueurs d'onde mesurés dans l'eau pure à 25 °C pour le PEGTpy et le PEGTpy₂Fe²⁺.

	PEGTpy		PEGTpy ₂ Fe ²⁺
Longueur d'onde (nm)	236	277	556
ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	25 344	17 984	10 925

Annexe 3.5 : Cinétique de clivage du réticulant supramoléculaire

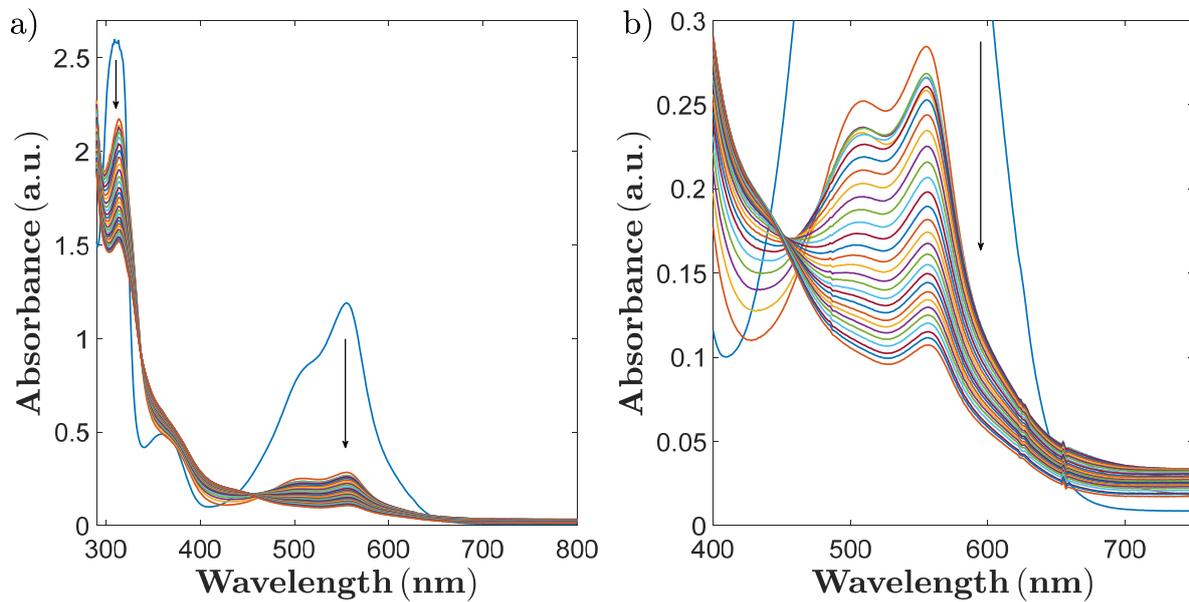


Figure 9. Suivi cinétique par UV-Visible de la décomposition du réticulant supramoléculaire (1,0 mM) après ajout de 100 équivalents molaires de KPS à 25 °C. (b) est un zoom de (a) autour de la bande à 556 nm. Nous mesurons un spectre toutes les 2 minutes pendant 1h.

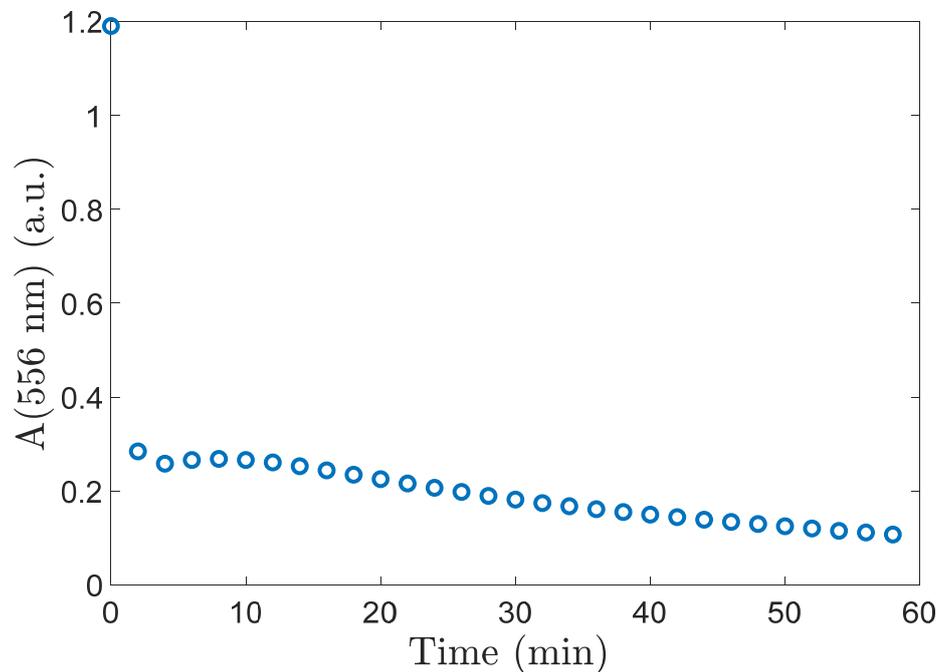


Figure 10. Suivi cinétique par UV-Visible de la décomposition du réticulant supramoléculaire (1,0 mM) après ajout de 100 équivalents molaires de KPS à 25 °C : évolution de la bande d'absorption à 556 nm.

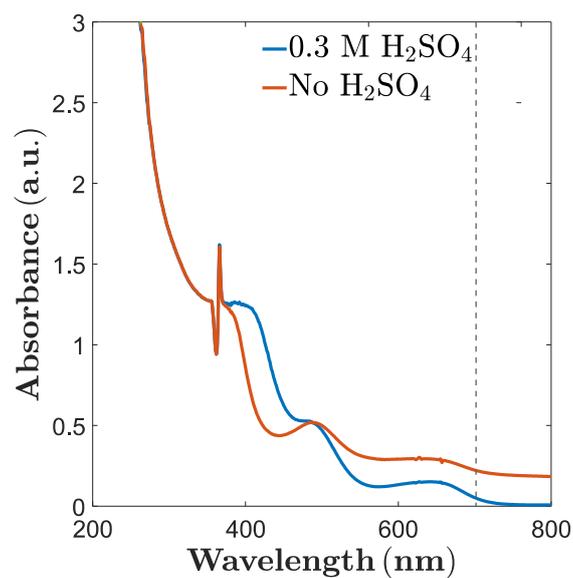
Annexe 3.6 : Oxydation du PEGTpy₂Fe²⁺ par le sulfate de cérium(IV)

Figure 11. Spectres UV-Visible d'une solution de PEGTpy₂Fe²⁺ à 4,2.10⁻⁴ M juste après ajout de 10 équivalents molaires de Ce(SO₄)₂ en présence d'H₂SO₄ ou non. Le trait en pointillé indique la longueur d'onde $\lambda = 702$ nm.

Annexe 3.7 : Résultats obtenus grâce à la RPE sur le clivage du complexe PEGTpy₂Fe²⁺ par le KPS

Nous nous intéressons au Fe³⁺ (d⁵) paramagnétique. Selon le type de ligand auquel il est complexé, ses électrons vont être appariés ou non, ce qui va lui conférer un spin S différent (Tableau 2). Sous l'application d'un champ magnétique extérieur, une levée de dégénérescence d'états des spins électroniques a lieu et l'application d'un rayonnement lumineux permet la transition des électrons d'un niveau énergétique à un autre. Dans le cas de la RPE, ce n'est pas la fréquence de l'onde électromagnétique qui est modifiée mais l'intensité du champ magnétique utilisé pour la levée de dégénérescence des niveaux. Ainsi, selon le type de ligand, un complexe de Fe(III) ne présentera pas un pic à la même valeur de champ magnétique : nous nous attendons à une valeur de champ magnétique vraiment plus élevée pour un Fe³⁺ en champ fort (vers 3 300 G).

Tableau 2. Valeur du spin en fonction du champ de ligand pour le Fe³⁺ et le Co²⁺.

	Spin du Fe ³⁺	Spin du Co ²⁺
Champ fort (ligand type terpyridine)	S = 1/2	S = 1/2
Champ faible (ligand type H₂O)	S = 5/2	S = 3/2

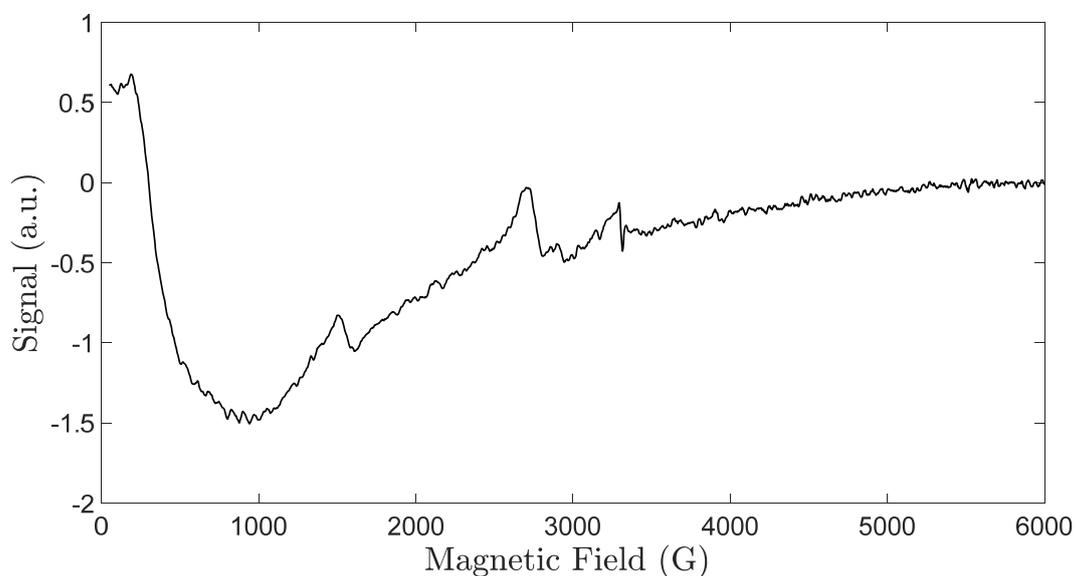


Figure 12. Signal RPE mesuré sur une solution de PEGTpy₂Fe²⁺ (0,1 mM) traitée par 15 équivalents molaires de KPS (99,2 K).

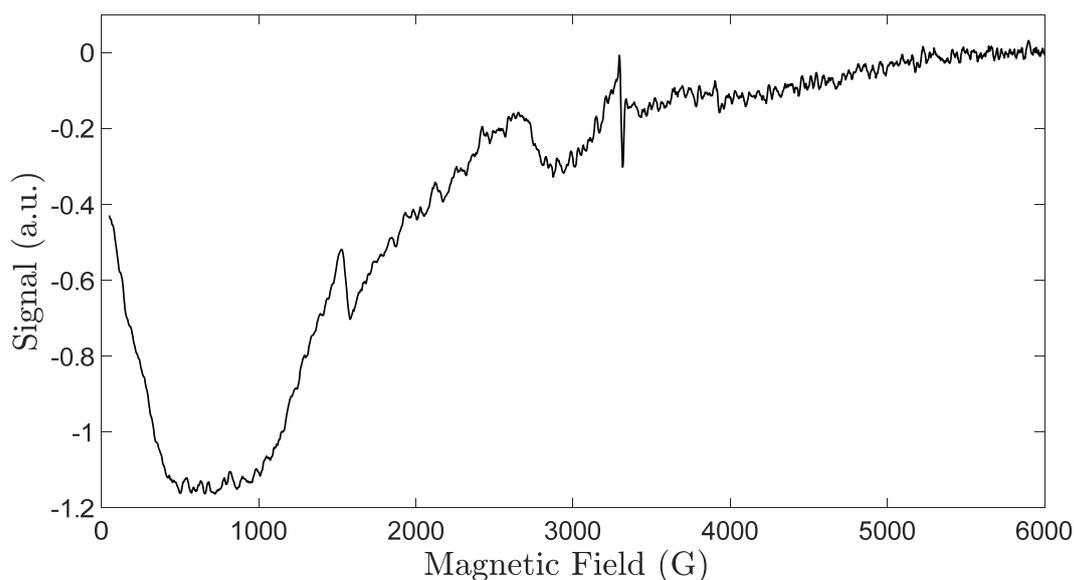


Figure 13. Signal RPE mesuré sur une solution de FeCl_2 (0,1 mM) traitée par 18 équivalents molaires de KPS (99,0 K).

Les Figures 12, 13 et 14 présentent les spectres RPE mesurés dont nous avons soustrait le signal d'un tube rempli d'eau milliQ (blanc). Le spectre du complexe clivé par le KPS (Figure 12) présente une forme très similaire à celui obtenu sur une solution de FeCl_2 oxydée par le KPS (Figure 13). Tous deux présentent un pic entre 1 000 et 1 800 G qui correspond à du Fe(III) en champs faible. Il n'y a pas de trace du signal assez intense à 3 300 G auquel nous nous attendons en présence de ligands terpyridines, autrement dit en champ fort. Il est important de noter que le pic visible à 3 300 G est très certainement dû à une impureté ou à un défaut du tube ou de l'insert en quartz car il est présent même en l'absence d'échantillon.

Pour se convaincre de ces résultats, nous pouvons analyser la forme des pics obtenus. En effet, la présence d'atome de spin nucléaire non nul au voisinage d'un électron non apparié induit une interaction hyperfine à l'origine de sous-niveaux énergétiques. Ceci se traduit par une multiplicité des massifs observés à un champ magnétique donné. C'est le cas de la terpyridine et de ses trois azotes par lesquels le ligand est lié au fer. La complexation du Fe^{3+} par les terpyridines devrait s'accompagner de la formation d'un multiplet de sept raies comme il est observé pour le complexe de $\text{PEGTPy}_2\text{Co}^{2+}$ sur la Figure 14. En effet, le Co^{2+} (d^7) qui peut former un biscomplexe avec les terpyridines est une espèce paramagnétique avec un spin $\frac{1}{2}$ en présence de ces ligands (Tableau 2). En d'autres termes, si le Fe^{3+} était complexé à une ou deux terpyridines, il devrait présenter le même spectre que le biscomplexe $\text{PEGTPy}_2\text{Co}^{2+}$. Ce n'est évidemment pas le cas.

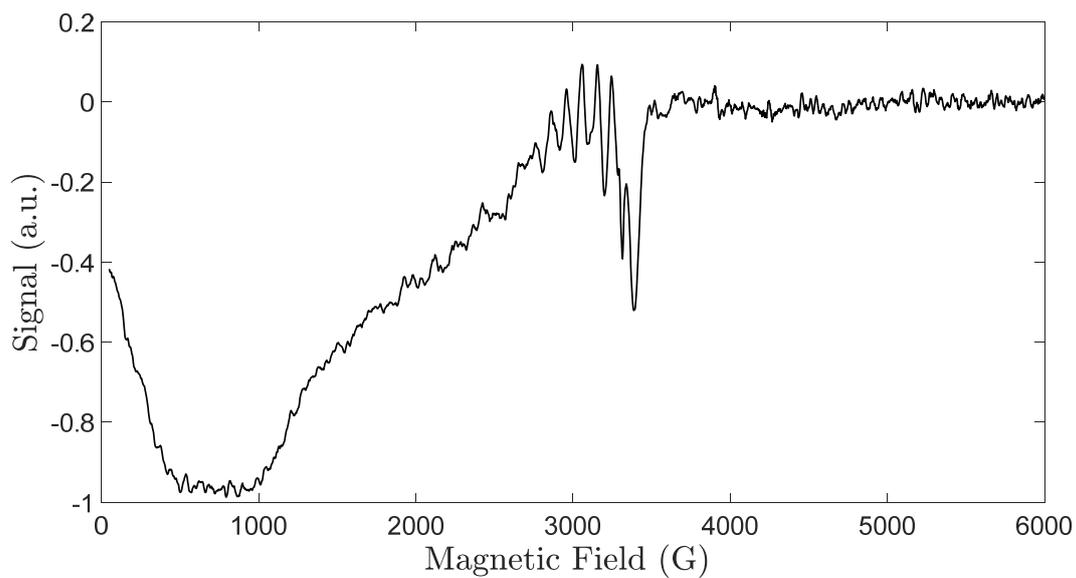


Figure 14. Signal RPE mesuré sur une solution de PEGTpy₂Co²⁺ (0,1 mM) traitée par 15 équivalents molaires de KPS (102 K).

Annexe 3.8 : Mesures d'électrochimie sur la Ferroïne

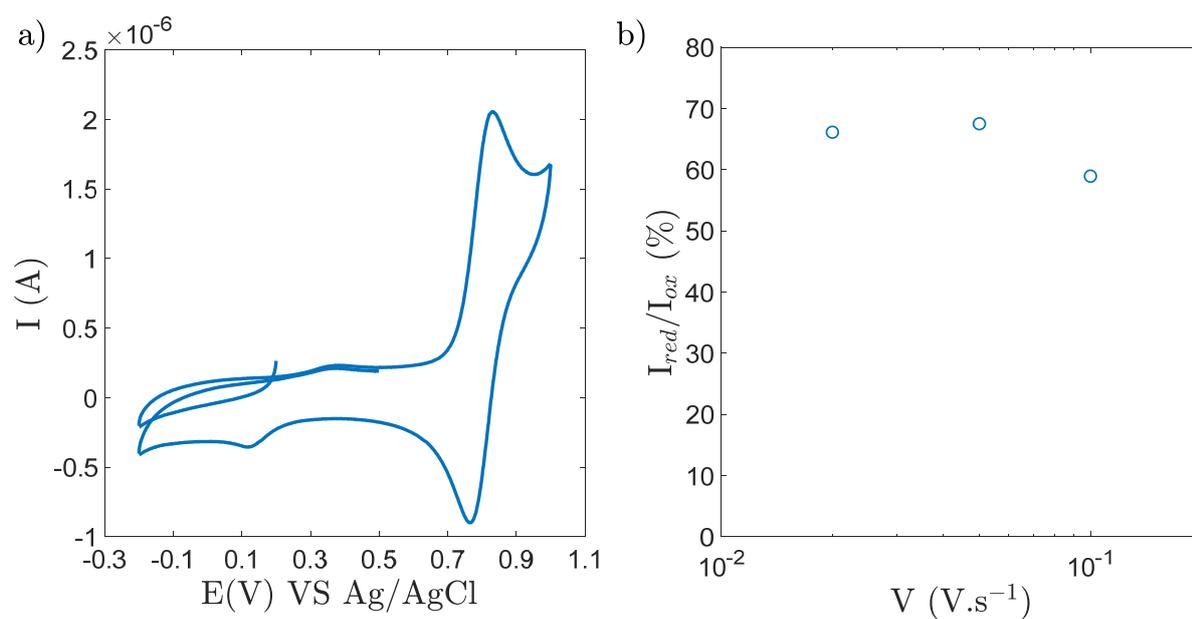


Figure 15. (a) Voltammogramme cyclique obtenu sur une solution de Ferroïne (1 mM) et contenant 0,1 M de KCl. Le premier segment a lieu de 0,2 V à -0,2 V puis de -0,2 V à 1 V puis de 1 V à -0,2 V et enfin de -0,2 V à 0,5 V. $V = 0,005$ V/s. (b) Rapport entre l'amplitude du pic de réduction (0,76 V) et du pic d'oxydation (0,83 V) en fonction de la vitesse de balayage. Electrodes : Carbone vitreux / Pt / Ag/AgCl.

Résumé

Récemment, les recherches sur les hydrogels se sont focalisées sur la substitution de la réticulation chimique par des liaisons non-covalentes permettant de moduler les propriétés de ces matériaux. Dans ce cadre, nous avons synthétisé un réticulant non-covalent qui utilise un outil de la chimie supramoléculaire : le complexe de coordination entre deux ligands terpyridines et un cation métallique de fer(II). Dans un premier temps, nous avons mené une étude comparative entre deux gels de polyacrylamide synthétisés par copolymérisation radicalaire soit avec le réticulant supramoléculaire soit avec un réticulant chimique classique, le MBA. Cette étude a mis en évidence la similitude de la structure des deux gels à l'échelle du réseau élastiquement actif qui contrôle les propriétés mécaniques des gels. Ainsi, malgré des différences structurales observées à plus petite échelle, les gels chimiques et supramoléculaires ont des comportements rhéologiques identiques. Nous avons également montré que la grande stabilité de la liaison supramoléculaire permet malgré tout de défaire le complexe à la base du réticulant supramoléculaire en modifiant le pH ou le degré d'oxydation du fer. Nous avons donc étudié la stimulabilité du gel supramoléculaire en s'attachant à la compréhension des mécanismes de clivage du réticulant. Un choix judicieux du stimulus conduit, par clivage total du gel, à l'obtention d'une solution de polymère ce qui permet l'étude à posteriori de la structure du gel initialement formé. Il est aussi possible d'étendre la gamme des propriétés mécaniques des gels supramoléculaires grâce au clivage partiel. Enfin, le mélange des deux types de réticulation au sein d'un même gel offre des perspectives intéressantes en alliant la stimulabilité de la réticulation supramoléculaire à la conservation d'un réseau par la réticulation chimique. Cette dernière s'avère primordiale dans la réversibilité de la stimulabilité du gel.

Mots clés : hydrogel, chimie métallo-supramoléculaire, stimulabilité, relation structure-propriétés

Abstract

Lately, the research about hydrogels focused on the substitution of chemical crosslinkers by non-covalent bonds that allows to tune the gel properties. Within this scope, we developed a new non-covalent crosslinker by using one of the supramolecular chemistry tools: the coordination complex between two terpyridines and an iron(II) cation. First, we achieved a comparative study between two polyacrylamide gels that were synthesized by a radical copolymerization with either the supramolecular crosslinker or a commonly used chemical crosslinker (MBA). This study revealed that both gels feature a similar structure at the length scale of the elastically effective network that directly controls the mechanical properties of the gels. Thus, despite some structure differences at lower length scales, both types of gels show the same rheological behavior. We also showed that even if the supramolecular bond is highly stable it is still possible to cleave the complex of the supramolecular crosslinker by modifying the pH or the iron oxidation state. We extensively studied the stimuli-responsiveness of the supramolecular gel and improved our knowledge of the supramolecular crosslinker cleavage mechanisms. A smart choice of the stimulus leads to the formation of a polymer solution by total cleavage allowing a posteriori study of the gel structure prior to breaking. The partial cleavage of the supramolecular gel widens the range of its mechanical properties. Eventually, the mix of the two types of crosslinking junctions into a single hydrogel provides interesting perspectives since it combines the stimuli-responsiveness of the supramolecular crosslinker to the gel structure preservation thanks to the chemical network. The latter property is primordial to ensure the reversibility of the gel stimuli-responsiveness.

Keywords: hydrogel, metallo-supramolecular chemistry, stimuli-responsiveness, structure-properties relationship