

Aix-Marseille Université
Ecole Doctorale des Sciences Chimiques – ED250

THESE

Présentée et soutenue le 18 avril 2014 par

Antoine TARDY

Pour obtenir le grade de Docteur en Sciences Chimiques

LIMITES ET POTENTIELS DE LA
POLYMERISATION RADICALAIRE PAR OUVERTURE DE CYCLE
POUR LA SYNTHÈSE DE POLYESTERS

Directeur de Thèse : Dr. Didier Gignes

Encadrant de Thèse : Dr. Yohann Guillaneuf

Devant un jury composé de:

Pr. Eric Drockenmuller	Président	Université Lyon 1
Dr. Daniel Grande	Rapporteur	Université Paris Est
Dr. Didier Bourissou	Rapporteur	Université Toulouse III
Dr. Julien Nicolas	Examineur	Université Paris-Sud
Dr. Yohann Guillaneuf	Encadrant	Aix-Marseille Université
Dr. Didier Gignes	Directeur	Aix-Marseille Université

*"I couldn't avoid it, it was in front of me like a great wall
I either had to climb it, to go under, or go around it
So I chose none of the above, I went right through it"*

Ben Sidran - Paris, 2010

A mes aïeuls

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement le Professeur Eric Drockenmuller pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse et pour ses conseils concernant la polymérisation de faibles volumes.

Je voudrais exprimer mes profonds remerciements aux Docteurs Didier Bourrisou et Daniel Grande pour avoir attentivement jugé ce travail et pour les échanges particulièrement intéressants et constructifs que nous avons pu avoir lors de la soutenance.

Je souhaite également remercier ici le Docteur Julien Nicolas pour les fructueuses collaborations que nous avons pu mener à bien, ainsi que pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je voudrais tout spécialement remercier le Docteur Didier Gigmes pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche CROPS puis sagement conseillé et encouragé tout au long de ces années.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude au Docteur Yohann Guillaneuf pour avoir supervisé l'avancée de mes recherches, m'avoir donné sa confiance et pour les nombreuses heures passionnantes passées à refaire le monde scientifiquement.

Un merci spécial au Docteur Cathy Lefay pour m'avoir permis d'obtenir ce financement de thèse et pour ses conseils avisés concernant particulièrement la copolymérisation, ainsi que nos longues discussions sur le sens de la vie.

Je remercie aussi le Professeur Didier Siri pour m'avoir gentiment formé à la modélisation moléculaire et m'avoir accueilli de nombreux mois dans son équipe de Chimie Théorique.

Un grand merci à l'équipe de l'Ecole Doctorale 250, le Professeur Frédéric Fages ainsi que Corinne Esquiva pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Remerciements

Merci aussi à tous les membres de l'Institut de Chimie Radicalaire (UMR 7273) qui ont participé à ce travail de près ou de loin ; en particulier au Professeur Laurence Charles, Bruna de Fatima et Valérie Monnier pour la collaboration concernant la spectrométrie de masse, ainsi qu'aux gestionnaires et personnes en support : Julia Bousat, Marie-Pierre Carvin, Nathalie Blanchi, Marie-Thérèse Vialle et Rosi Rosas.

Merci également à Pascal De Sainte Claire de l'Université de Clermont et aux différents membres de l'équipe de Chimie Théorique : Anouk, Miquel, Sergiu pour les discussions d'ordre théorique. Merci à Laurence Chappe pour la traduction de publications chinoises.

Je veux également remercier Vianney Delplace avec qui j'ai pu apprécier la collaboration Marseille-Paris.

Ces années de thèse n'auraient été aussi agréables sans tous les membres de l'équipe CROPS. Ainsi, j'adresse mes remerciements :

Aux piliers de l'équipe : Trang Phan, Laurent Autissier, Sébastien Maria, Kamel Mabrouk et en particulier Marion Rollet pour la chromato et sa bonne humeur, ainsi qu'à Jean-Louis Clément pour ses bons repas et sa tranquillité ;

Aux thésards devenus docteurs pendant ma thèse: Thomas Faury (pull up !), Cathie Marchal (à gogo !), David Glé (la Guinness !), Nadège Handké et Benoit Clément ;

Aux thésards en activité et en passe de finir : spéciale dédicace à Elodie Chauvet (Zoupitchouloulou, salsa !) et Guillaume Moreira (waleugènebistoufly, latinwave.quoi ?) pour tous ces bons moments, Julien Bosson (Gui... !), Berengère Pelletier, Marion Verdoni, Nicolas Genevaz, Jason Morris, et bonne chance aux innombrables p'tits nouveaux...

A ma stagiaire Anna Nsubuga et aux différents post-docs dont en particulier Dao Le, Livie Lienafa et Marion Tarbes (l'armagnac !).

Tout ce qui m'a amené jusqu'ici n'aurait pu aboutir sans le soutien de ma famille et de mes amis.

Tout particulièrement, je veux écrire ici un remerciement éternel à mes parents, soutiens sans faille. Merci de la vision du monde que vous m'avez transmis depuis tout petit, grosses bises !

Egalement, merci à mes frères qui sont tantôt une source d'information, d'inspiration et de compétition mais toujours de motivation et de bonne humeur : Hugh les Bobs !

Enfin, merci à toi Maëva. Merci vraiment pour tes encouragements constants et ton sourire durant ces 3 années. D'autres aventures nous attendent maintenant. Muak !

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	vii
INTRODUCTION GENERALE	ix
-CHAPITRE I-	
ETAT DE L'ART	1
<i>I. Les polyesters aliphatiques, polymères (bio)-dégradables</i>	3
I.1. Introduction	3
I.2. Dégradations et Bio-dégradations	4
I.2.1. Définitions	4
I.2.2. Normes	5
I.3. Applications	6
I.3.1. Applications Environnementales	6
I.3.2. Synthèse de Matériaux Poreux	8
I.3.3. Applications Bio-Médicales	9
I.4. Voies de synthèses actuelles	12
I.4.1. Biosynthèse	12
I.4.2. Polycondensation	13
I.4.3. Polymérisation Par Ouverture De Cycle	16
I.4.4. Polymérisation Radicalaire Par Etape	20
I.4.5. Polymérisation Radicalaire par Ouverture de Cycle	21
<i>II. La Polymérisation Radicalaire par Ouverture de Cycle</i>	23
II.1. Introduction	23
II.2. Regard chronologique sur les débuts de la R-ROP	25

II.3. Les différentes familles de monomères de R-ROP	29
II.3.1. Spiro-ortho-carbonates insaturés	29
II.3.2. Spiro-ortho-esters insaturés	32
II.3.3. Vinyls Acetals Cycliques (4-methylene-1,3-dioxolane)	35
II.3.4. Alpha-oxyacrylates cycliques	39
II.3.5. Ethers de Vinyle cycliques	41
II.3.6. Monomères soufrés	42
II.3.7. Monomères s'ouvrant par aromatisation	46
II.3.8. Autres hétérocycles	47
III. Acétals Cycliques de Cétènes	49
III.1. Synthèse des CKA	49
III.2. Réactivité	51
III.3. Polymérisation Cationique	52
III.4. Polymérisation Radicalaire : Approche synthétique	55
III.4.1. Les grands facteurs d'ouverture de cycle	56
III.4.2. Autres monomères CKA étudiés	61
III.4.3. Analogues aux CKA	65
III.4.4. Monomères CKA hybrides	67
III.5. Dégradabilité	70
III.6. Etudes applicatives à partir des CKA	72
III.6.1. Applications matériaux	72
III.6.2. Applications environnementales	73
III.6.3. Applications bio-médicales	74
IV. Conclusion et Objectifs	79
V. Bibliographie	81

-CHAPITRE II-

OUVERTURE DES ACETALS CYCLIQUES DE CETENES EN POLYMERISATION RADICALAIRE	93
I. Problématique	95
I.1. Facteurs favorisant l'ouverture de cycle	95
I.1.1. La taille de cycle	95

I.1.2.	La stabilisation du radical après fragmentation :	96
I.1.3.	Les conditions de polymérisation	96
I.2.	Données expérimentales	97
I.3.	Modélisation moléculaire	98
I.4.	Objectifs	100
II.	Etude Expérimentale	103
II.1.	Importance de la polymérisation cationique spontanée	103
II.2.	Polymérisation radicalaire d'acétals cétènes cycliques	105
II.2.1.	Polymérisation du monomère C7	106
II.2.2.	Polymérisation du monomère C5	108
II.2.3.	Polymérisation du monomère C6	114
II.2.4.	Polymérisation du monomère C5H	119
II.2.5.	Conclusion	120
III.	Etude Théorique	121
III.1.	Monomères et radicaux cycliques étudiés	121
III.1.1.	Cycles à 5 chaînons	121
III.1.2.	Cycles à 6 chaînons	123
III.1.3.	Cycles à 7 chaînons	124
III.1.4.	Cycles à 8 chaînons	126
III.2.	Ouverture de cycles - Aspects thermodynamiques	128
III.2.1.	Rôle de la tension de cycle	129
III.2.2.	Rôle de la fonction ester	132
III.2.3.	Rôle de la stabilisation du radical	133
III.3.	Ouverture de cycle - Aspects cinétiques	134
III.3.1.	Validation de la méthode DFT	134
III.3.2.	Chemin réactionnels d'ouverture de cycle	137
III.3.3.	Résultats	141
III.3.4.	Réactions D'additions	145
III.4.	Modélisation Cinétique de la R-ROP	151
III.4.1.	Rappel de Cinétique	151
III.4.2.	Modèle PREDICI	152
III.4.3.	Résultats	154
III.5.	Analyse Des Orbitales Moléculaires	159

III.5.1.	Population des orbitales	159
III.5.2.	Interactions Orbitalaires	162
III.6.	Perspectives : Influence de la nature des substituants	170
IV.	Conclusion et Perspectives	172
V.	Bibliographie	174

-CHAPITRE III-

	REACTIVITE DES ACETALS CYCLIQUES DE CETENES EN HOMO ET COPOLYMERISATION	177
I.	Problématique	179
II.	Homopolymerisation des CKA	181
II.1.	Précisions Bibliographiques	181
II.2.	Etude expérimentale	183
II.2.1.	Polymérisation des monomères C7 et C7B	183
II.2.2.	Copolymérisation des monomères C7B et C7	187
II.2.3.	Polymérisation du monomère C7B2	189
II.3.	Modélisation Cinétique	193
III.	Copolymerisation des CKA	199
III.1.	Rappels bibliographiques	199
III.1.1.	Rapports de réactivité	199
III.1.2.	équations de copolymérisation	200
III.1.3.	Détermination des rapports de réactivité	201
III.1.4.	Copolymérisation des CKA	203
III.1.5.	Rapports de réactivité des CKA	211
III.1.6.	Conclusion	212
III.2.	Etude théorique	213
III.2.1.	Copolymérisation et Polarité des Radicaux	213
III.2.2.	Additions de Radicaux Polaires sur les CKA	214
III.2.3.	Rapports de réactivité	224
III.4.	Copolymérisation du C7 avec les éthers de vinyle	227
III.4.1.	Caractérisation des copolymères	227

III.4.2.	Réactivité _____	229
III.4.3.	Calcul des Rapports de réactivité _____	231
III.4.4.	Perspectives : Copolymérisation du C7 avec d'autres Ethers de vinyle _____	232
III.4.5.	Conclusion _____	235
III.5.	Copolymérisation du C7 avec le trifluorométhylvinyle acétate _____	236
III.5.1.	Caractérisation du copolymère _____	236
III.5.2.	Suivis cinétiques de copolymérisation _____	238
III.5.3.	Conclusion _____	240
IV.	Conclusion et Perspectives _____	242
V.	Bibliographie _____	244

-CHAPITRE IV-

CONTROLE DE LA POLYMERISATION DES ACETALS CYCLIQUES DE CETENES PAR LES NITROXYDES _ 249

I.	Rappel bibliographique _____	252
I.1.	La polymérisation radicalaire contrôlée et "vivante" _____	252
I.2.	Les techniques de PRC _____	253
I.2.1.	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)[13] _____	253
I.2.2.	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) [27]. _____	255
I.2.3.	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)[37] _____	256
I.2.4.	Autres méthodes de PRC _____	257
I.3.	La Polymérisation Radicalaire Contrôlée des CKA _____	258
I.4.	Objectifs _____	260
II.	Etude expérimentale _____	261
II.1.	Etude préliminaire _____	261
II.2.	Polymérisation du monomère C7B en présence de SG1 _____	261
II.3.	NMP du Monomère C5P _____	267
II.4.	Synthèse de copolymères à blocs _____	268
III.	Analyses complémentaires _____	270

III.1.	Spectrométrie de masse	270
III.2.	RMN du phosphore	274
IV.	<i>Mécanismes et réactions secondaires</i>	276
IV.1.	Hypothèses	277
IV.2.	Calculs DFT	278
IV.3.	Modélisation PREDICI	281
IV.3.1.	Système modèle	281
IV.3.2.	Mécanisme de dégradation thermique	283
IV.3.3.	Mécanisme de dégradation par recombinaison du radical acétalyle	283
V.	<i>Conclusion et perspectives</i>	286
VI.	<i>Bibliographie</i>	288
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		291
-CHAPITRE V-		
PARTIE EXPERIMENTALE		299
I.	<i>Synthèses</i>	300
I.1.	Analyses	300
I.2.	Synthèse de monomères	301
I.3.	Synthèse de polymères	308
II.	<i>Calculs</i>	315
II.1.	Etats de basses énergie	315
II.2.	Etats de transitions (TS)	316
III.	<i>Bibliographie</i>	318
ANNEXES		319

LISTE DES ABREVIATIONS

A: facteur pré-exponentiel d'Arrhénius	C7B: 2-méthylène-1,3-dioxolane
ABIB: 2,2'-Azobisisobutanol	C7B2: 2-méthylène-1,3-dioxolane
AFM: Microscope à Force Atomique	C7P: 2-méthylène-1,3-dioxolane
AIBN: 2,2'-Azobisisobutyronitrile	Đ: dispersité (M_w/M_n)
AN: acrylonitrile	DEAB: diethyl-2,2-azobis isobutyrate
ATRP: Polymérisation Radicalaire Contrôlée Par Transfert D'atome	DFT: Théorie de la Fonctionnelle de Densité
BDE: Energie de Dissociation de Liaison	DSC: Calorimétrie différentielle à balayage
BlocBuilder MA®: acide 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl -2 ,2-diméthylpropyl)aminoxyl] propionique	DTBP: Di- <i>tert</i> -butylperoxide
BPO: peroxyde de benzoyle	E_a : Energie d'activation
BVE: butoxyéthylène	f: facteur d'efficacité de l'amorçage
CF₃VAc: acetate de trifluorométhyle vinyle	G: Enthalpie libre
CKA: Acétal Cétène Cyclique	H: Enthalpie
C5: 2-méthylène-1,3-dioxolane	ΔH^\ddagger : Enthalpie d'activation
C6: 2-méthylène-1,3-dioxone	ESI-MS: Spectrométrie de Masse par Ionisation Electrospray
C7: 2-méthylène-1,3-dioxepane	HDPE: Poly(éthylène) haute densité
C5H: 2-méthylène-trans-4,5-tetraméthylène-1,3-dioxolane	HIPS: polystyrène choc
C5P: 4-phenyl 2-méthylène-1,3-dioxolane	IRC: Coordonnée de Réaction Intrinsèque
C6P: 2-méthylène-1,3-dioxolane	LDPE: Poly(éthylène) basse densité
	M_n : Masse molaire en nombre
	M_p : Masse molaire au pic

M_w : Masse molaire en poids	RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
MONAMS : 2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de méthyle	RMN HMBC : séquence Hétéronuclear Multiple Bond Coherence
MS MALDI : Spectrométrie de Masse par Désorption-Ionisation Laser Assistée par Matrice couplé	RMN HSQC : séquence Hétéronuclear Single Quantum Coherence
NMP : Polymérisation Radicalaire Contrôlée par les Nitroxydes	RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
PBAT : poly(butylène adipate téréphtalate)	RSE : Energie de Stabilisation d'un Radical
PBS : poly(butylène succinate)	S : Entropie
PCL : poly(caprolactone)	SEC : Chromatographie d'Exclusion Sterique
PEG (POE) : Poly(ethylene glycol)	SG1 : <i>N</i> -tert-butyl- <i>N</i> -(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy
PET : poly(éthylène téréphtalate)	TBEC : <i>tert</i> -Butylperoxy 2-ethylhexyl carbonate
PHA : poly(hydroxyalkanoate)	TEA : triéthyleamine
PHB : poly(hydroxyabutyrate)	T_g : Température de transition vitreuse
PLA : Poly(lactide)	THF : tétrahydrofurane
PLGA : Poly(lactide- <i>co</i> -glycolide)	TS : état de transition
PLP : Polymérisation par Laser Pulsé	UV : Ultraviolet
PMMA : Poly(méthacrylate de Méthyle)	VAm-111 : 2,2'-Azobis(N-cyclohexyl-2-methylpropionamide)
PP : poly(propylène)	
PRC : Polymérisation Radicalaire Contrôlée	
PS : Poly(styrène)	
PVC : poly(chlorure de vinyle)	
RAFT : Polymérisation Radicalaire Contrôlée Par Transfert De Chaîne Réversible Par Addition-Fragmentation	

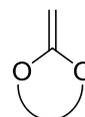
INTRODUCTION GENERALE

Le procédé radicalaire est une des voies de synthèse de polymère les plus polyvalentes. En effet, la large gamme de monomères vinyliques existants permet d'obtenir des chaînes de polymères constitués à la fois d'un squelette entièrement carboné – donc possédant une forte résistance thermique et chimique – et de groupements pendants variés – apportant des propriétés extrêmement différentes aux matériaux en résultant. De plus, le procédé radicalaire est particulièrement robuste et s'adapte parfaitement en milieux dispersés. Ces caractéristiques font que ce procédé est actuellement utilisé en milieu industriel pour la moitié de la production mondiale de polymères. Enfin, l'essor des techniques de Polymérisation Radicalaire Contrôlée a permis de rendre accessible la préparation de polymères à architectures complexes destinés à des applications à haute valeur ajoutée.

Malgré ces nombreux avantages, la polymérisation radicalaire présente encore certaines limitations concernant en particulier la synthèse de polymères contenant des hétéroatomes et des fonctions chimiques de choix dans le squelette carboné.

Parmi cette catégorie de polymères, les polyesters aliphatiques sont particulièrement intéressants grâce à leur propriété de (bio)dégradation qui s'applique aux thématiques environnementales, bio-médicales et à la synthèse de matériaux innovants. Ceux-ci sont habituellement obtenus par les procédés de polycondensation, de polymérisation par ouverture de cycle et de biosynthèse. Néanmoins, ces procédés ne sont pas aussi adaptables que la polymérisation radicalaire et ne permettent pas aisément la réalisation de matériaux cumulant la dégradabilité et les propriétés des polymères issus de monomères vinyliques.

Une technique permettant de coupler ces propriétés par voie radicalaire a été développée dans les années 1980. Il s'agit de la Polymérisation Radicalaire par Ouverture de Cycle (R-ROP) qui permet l'introduction de diverses fonctions dans la chaîne carbonée en fonction des monomères cycliques choisis grâce à un mécanisme de polymérisation par addition-fragmentation. L'utilisation de monomères spécifiques, les Acétals Cycliques de Cétènes (CKA), permet dans certains cas de produire des polyesters aliphatiques. Cette méthode a été beaucoup moins étudiée que celles précédemment citées ; aussi, elle présente actuellement de nombreuses limites.



C'est précisément dans cet axe de recherche que s'inscrit ce projet de thèse. Plus particulièrement, nous avons donc cherché à comprendre l'origine de ces limites pour tenter d'y apporter des solutions. Sur la base d'une étude bibliographique approfondie qui constitue le chapitre I, nous avons identifié trois verrous principaux

limitant le développement de cette technique. Ces trois verrous décrits brièvement ci-dessous font l'objet des chapitres II, III et IV respectivement.

- ◆ L'étude bibliographique révèle tout d'abord un manque de rationalisation du mécanisme d'addition-fragmentation ne permettant pas toujours de maîtriser le comportement des monomères. Une grande quantité de monomères CKA synthétisés jusqu'alors ne produit pas exclusivement des polyesters et les résultats obtenus sont parfois contradictoires selon les auteurs. En conséquence, la majorité des études est actuellement réalisée à partir d'uniquement 3 monomères répertoriés et la synthèse de nouveaux monomères reste hasardeuse. Ainsi, nous avons tout d'abord réalisé une étude expérimentale en polymérisant plusieurs monomères cycliques à différentes températures. Nous nous sommes ensuite appuyés sur ces résultats pour modéliser le comportement macroscopique de ces polymérisations grâce à des outils de calculs théorique et de modélisation cinétique. A partir de ces données, nous avons pu étudier en profondeur les relations structure-réactivité.

- ◆ D'autre part, il existe peu d'études concernant la réactivité des Acétals Cycliques de Cétènes. Certains monomères semblent posséder une faible réactivité en homopolymérisation, limitant de ce fait considérablement l'obtention de masses molaires et de conversions élevées. Cette classe de monomères est également difficile à copolymériser avec les monomères vinyliques. La quantité de fonctions clivables introduites dans les copolymères est alors réduite.
Ces inconvénients limitent là aussi fortement le panel des possibilités qu'offre la R-ROP. La réactivité de différents acétals cycliques de cétènes en homopolymérisation a donc été étudiée de manière expérimentale et théorique. Puis, l'étude théorique de la copolymérisation nous a permis d'envisager l'utilisation de co-monomères vinyliques particulièrement adaptés pour réaliser des copolymérisations de type alterné et statistique que nous avons réalisées ensuite.

- ◆ Enfin, parmi les méthodes courantes de Polymérisation Radicalaire Contrôlée, la méthode de Polymérisation Contrôlée par les Nitroxydes (NMP) est la plus adaptée pour les thématiques environnementales et biomédicales. Ainsi, dans le but de réaliser des polyesters à architectures complexes, le contrôle de la R-ROP des CKA grâce aux nitroxydes est particulièrement pertinent. Néanmoins, jusqu'à présent ce type d'expériences n'a pas donné de résultats convaincants. Nous avons donc tenté d'améliorer ce contrôle pour réaliser des copolymères di-blocs grâce à l'utilisation d'alcoxyamines plus performantes. Les résultats étant non satisfaisants, nous avons poussé l'investigation pour comprendre les mécanismes en cause.

Ce travail, effectué au sein de l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR), principalement dans l'équipe Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) et en partie dans l'équipe Chimie Théorique (CT), a permis de répondre à ces 3 axes. Il fonde les bases d'éventuels travaux permettant peut-être à l'avenir une utilisation plus généralisée de la R-ROP pour la synthèse de polyesters.

-CHAPITRE I-

ETAT DE L'ART

<i>I. Les polyesters aliphatiques, polymères (bio)-dégradables</i>	3
I.1. Introduction	3
I.2. Dégradations et Bio-dégradations	4
I.3. Applications	6
I.4. Voies de synthèses actuelles	12
<i>II. La Polymérisation Radicalaire par Ouverture de Cycle</i>	23
II.1. Introduction	23
II.2. Regard chronologique sur les débuts de la R-ROP	25
II.3. Les différentes familles de monomères de R-ROP	29
<i>III. Acétals Cycliques de Cétènes</i>	49
III.1. Synthèse des CKA	49
III.2. Réactivité	51
III.3. Polymérisation Cationique	52
III.4. Polymérisation Radicalaire : Approche synthétique	55
III.5. Degradabilité	70
III.6. Etudes applicatives à partir des CKA	72
<i>IV. Conclusion et Objectifs</i>	79
<i>V. Bibliographie</i>	81

"Pour voir loin, il faut y regarder de près."

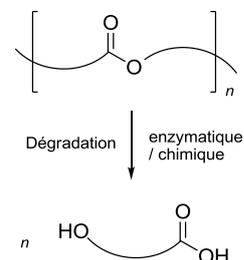
Pierre Dac

Les parties II et III de ce chapitre feront l'objet d'une publication ultérieure dans *Chemical Reviews*, dont la proposition a été acceptée par l'éditeur.

I. LES POLYESTERS ALIPHATIQUES, POLYMERES (BIO)-DEGRADABLES

I.1. INTRODUCTION

Les polyesters aliphatiques sont des macromolécules constituées de fonctions ester ainsi que de chaînes linéaires carbonées. L'intérêt particulier de ces matériaux réside dans leur capacité à subir des coupures de chaînes par clivage des liaisons ester pour relarguer des hydracides ou des diols et des diacides. Cela peut être réalisé par des processus chimiques ou biologiques et c'est grâce à cette dernière voie que l'on parle souvent de biodégradabilité des polyesters aliphatiques.



Le sujet traité ici concerne les polyesters aliphatiques en opposition aux polyesters aromatiques tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) (Figure 1). En effet, ces derniers ne possèdent pas la propriété de (bio)-dégradation qui nous intéresse. Les polyesters aliphatiques les plus couramment employés sont présentés sur la Figure 1 ci-dessous.

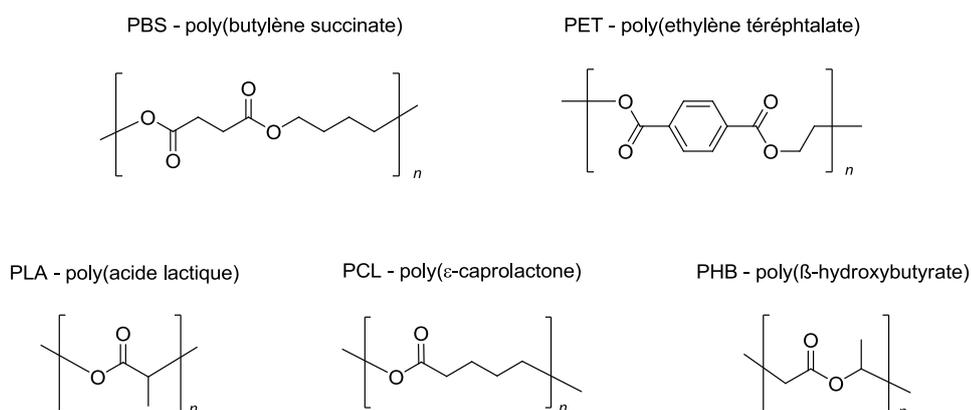


Figure 1: Exemples de polyesters aliphatiques biodégradables : PBS, PLA, PCL, PHB et comparaison avec la structure du PET

Il existe de nombreux types de polymères biodégradables. Parmi ceux-ci, les polysaccharides représentent une classe très importante car ils ont l'avantage d'être présents naturellement en abondance sur terre sous la forme de cellulose, amidon, chitosan, etc... Néanmoins ces polymères ne présentent pas les propriétés de plasticité permettant une facile mise en forme et nécessitent bien souvent d'être utilisés en mélange avec des polymères synthétiques. Les polyamides, polyuréthanes ou polyéthers peuvent également être biodégradés mais jusqu'à présent, les polyesters naturels ou synthétiques constituent la classe de matériaux biodégradables la plus développée [1].

En effet, les propriétés de certains polyesters aliphatiques sont tout à fait dans les gammes des polymères de grande diffusion (Figure 2 et Annexe I) et sont donc également compatibles avec les méthodes actuelles de mise en œuvre. Par conséquent, les polyesters aliphatiques ont trouvé de nombreuses applications pour lesquelles la propriété de (bio)dégradation est nécessaire.

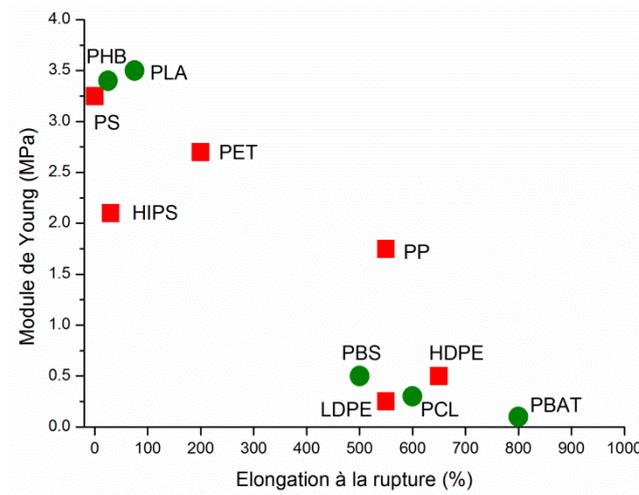


Figure 2: Propriétés mécaniques des plastiques de grande diffusion (■) et des polyesters biodégradables (●) [2]

Il existe à ce jour différents produits commerciaux dont le succès n'est qu'à son début. Pour l'année 2011, la production européenne de plastiques biodégradables était de 486 000 tonnes soit uniquement 1% de la production totale de plastique. Parmi ces plastiques biodégradables, 33% sont des mélanges à base de cellulose modifiée et d'amidon tandis que 66% sont des polyesters [3]. Les prévisions à court terme données par l'organisation European Bioplastics indiquent qu'à l'horizon 2016, la production de polyesters aliphatiques devrait presque doubler pour atteindre les 600 000 tonnes par an.

I.2. DEGRADATIONS ET BIO-DEGRADATIONS

La biodégradabilité est une notion complexe dont la définition dépend bien souvent des sources bibliographiques. On remarquera que cette notion est également différente selon le milieu de dégradation (sol, eau douce, eau de mer, milieu de compostage, décharge, tissus biologiques...), et donc de l'application visée.

L'objet de ce travail n'étant pas la dégradation ni la biodégradation des polymères, nous indiquons ici seulement quelques définitions ainsi que des normes afin de donner au lecteur les éléments de base nécessaires à la compréhension des enjeux.

I.2.1. DEFINITIONS

En 2010, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a présenté ses recommandations pour « fournir une terminologie utilisable sans aucune confusion dans les différents domaines relatifs aux polymères liés aux systèmes vivants (ou "bioliés") soit la médecine, la chirurgie, la pharmacologie, l'agriculture, l'emballage, la biotechnologie, la gestion des déchets polymères, etc... » [4] :

- ◆ **Dégradation** : « Perte progressive de la performance ou des caractéristiques d'une substance ou d'un objet. » Définition générale qui peut être rendue plus précise par l'ajout d'un préfixe expliquant le processus de dégradation en cause : on parle alors d'hydrodégradation (hydrolyse), de

photodégradation ou encore de dégradation oxydative, photo-oxydative, thermique, thermo-chimique ou thermo-oxydative.

- ◆ **Dégradation d'un polymère biolié** : « Dégradation qui résulte de changements souhaités des valeurs des propriétés exploitées d'un matériau en raison d'une coupure de chaîne et d'une diminution de la masse molaire. » Cette définition permet de différencier la dégradation chimique des macromolécules de la dégradation physique d'un matériau.
- ◆ **Biodégradation** : « Dégradation causée par un processus enzymatique résultant de l'action de cellules. »
- ◆ **Biodégradation d'un polymère biolié** : « Dégradation d'un substrat polymère causée par un phénomène cellulaire. »

Différentes précisions sont données à ce sujet :

En particulier, le terme de dégradation (et non biodégradation) est à utiliser lorsque le mécanisme de coupure de chaîne n'est pas connu ou s'il n'a pas été démontré comme étant causé par l'activité de cellules. De même, une dégradation enzymatique en condition abiotique *in vitro* n'est pas une biodégradation car un manque d'enzyme(s) appropriée(s) *in situ* ou un manque d'eau peut empêcher la dégradation *in vivo* ou dans l'environnement. *In vivo*, une dégradation résultant de la seule hydrolyse par l'eau présente dans les tissus et les organes n'est pas une biodégradation ; elle doit être nommée hydrolyse ou dégradation hydrolytique.

Le terme biodégradation ultime est souvent utilisé pour qualifier la transformation complète de composés organiques en molécules simples totalement oxydées ou réduites (tels que dioxyde de carbone/méthane, nitrate/ammonium et eau). Il faut noter que, dans le cas d'une biodégradation partielle, les produits résiduels peuvent être plus dangereux que la substance initiale.

Quelques définitions spécifiquement adaptées aux thématiques environnementales :

- ◆ **Biodégradation aérobie** : « Biodégradation en présence d'oxygène moléculaire. »
- ◆ **Biodégradation anaérobie** : « Biodégradation en absence d'oxygène. »
- ◆ **Compostage** : « Procédé de décomposition biologique de la matière organique effectuée par les microorganismes, principalement des bactéries et des champignons. »

I.2.2. NORMES

Plusieurs normes permettent de cadrer cette problématique de dégradation et de biodégradation en fixant des conditions d'analyse précises pour un milieu aérobie/anaérobie, aqueux, de compostage ou dans le sol. Les analyses se font par détermination de la demande en oxygène ou de la quantité de dioxyde de carbone ou de biogaz libéré : **EN ISO 14851 : 2004 ; EN ISO 14852 : 2004 ; EN ISO 14853 : 2005 ; EN ISO 17556 : 2004 ; EN ISO 14855-1 : 2012 et EN ISO 14855-2 :**

Le reste des normes existantes concerne spécifiquement les emballages ainsi que des produits pour l'agriculture: **NF EN 13432 : 2000 ; EN 14046 : 2003 et NF U52-001 : 2005**

En bref, d'après ces dernières normes pour qu'un matériau soit considéré biodégradable celui-ci doit être en mesure d'atteindre 90% de biodégradation en moins de 6 mois, La totalité des résidus supérieurs à 2 mm doit alors être inférieure à 10% de la masse initiale au bout de 3 mois. Au final, il doit être fait état d'une très faible concentration en métaux lourds et d'une bonne qualité du compost.

I.3. APPLICATIONS

Les applications de cette catégorie de matériaux sont très ciblées puisqu'elles correspondent à des usages où leur propriété de dégradation n'est pas un problème mais au contraire un atout. On peut classer les applications selon les trois groupes suivants :

I.3.1. APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES

Depuis l'apparition des matières plastiques au début du XXème siècle et leur usage à grande échelle à partir des années 1950, plusieurs milliards de tonnes ont été produites. Les propriétés particulières qui font l'intérêt et le succès des matières plastiques sont également la cause d'un désastre écologique mondial.

En effet, la disponibilité des ressources pétrolières, la facilité de production et de mise en œuvre font des plastiques des matériaux peu onéreux (environ 1\$/kg). De ce fait, ils sont idéaux pour les applications à usage unique et par conséquent induisent une quantité de déchets phénoménale. Leur faible densité rend les objets jetés facilement transportables par les vents, la pluie, les rivières et les fleuves ainsi que la mer où ils restent en surface. Enfin, les polymères faits de chaînes entièrement carbonées présentent une très bonne résistance chimique et enzymatique. Il en résulte une durabilité exceptionnelle des déchets plastiques qui dans la nature peuvent rester de nombreuses années. Leur durée de vie est donc très largement supérieure à leur durée d'utilisation.

Le résultat de ces différents facteurs est la présence d'une « soupe de plastique » (appelée également gyre, vortex ou 7^{ème} continent de plastique) dans chaque océan [5] contenant peut-être jusqu'à 10% des déchets plastiques produits à ce jour. Cela n'est pas qu'un problème esthétique mais a un rôle réel sur la mortalité de nombreuses espèces animales [6] ingérant les particules de plastiques avec le plancton sans que l'on ne connaisse les effets à long terme d'une telle quantité de plastique dans la chaîne alimentaire [7].

Pour éviter d'aggraver le problème, il est logique de vouloir réduire la quantité de déchets produits. Pour cela, plusieurs voies sont étudiées :

- ◆ Mieux récupérer les déchets pour les valoriser (recyclage, valorisation énergétique)
- ◆ Réduire la consommation
- ◆ Mieux penser les produits en amont (moins d'emballage, usage durable)
- ◆ Utiliser des matériaux biodégradables (efforts de la part des fabricants) : Cette dernière voie est intéressante pour des produits à faible durée d'utilisation dans le cas où les propositions précédentes

ne sont pas applicables au vu de la situation (par exemple lorsque le coût de récupération ou de traitement des déchets est trop élevé par rapport au gain perçu par sa valorisation).

En conséquence, les applications ciblées sont plutôt des applications de niches même si les volumes vont croissants [8, 9]:

- ◆ l'agriculture : sacs compostables pour les déchets verts, serres en films plastiques biodégradables, films de paillage, dispositifs pour la libération de pesticides, insecticides, fongicides ou engrais, etc...
- ◆ l'emballage (25% des polymères mondiaux - 40% en Europe) : particulièrement l'emballage alimentaire, mais également des mousses et chips d'emballage
- ◆ loisirs et applications diverses : couverts à usage unique, cartouches de fusils, tees de golf, paquets et filtres de cigarettes, tensioactifs pour lessives ou vaisselles, etc...

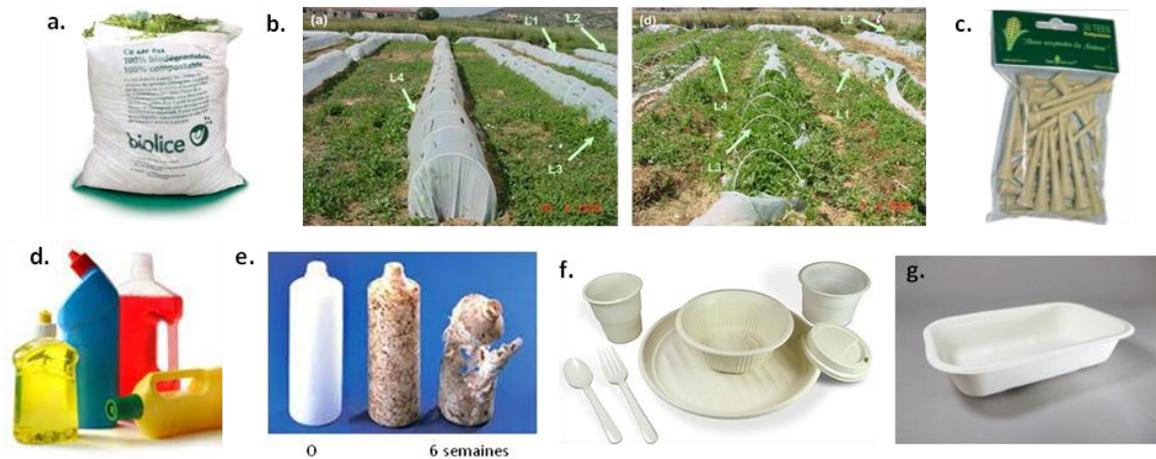


Figure 3: Exemples d'articles en polymères biodégradables, sac compostable en PBAT (a), film de serre agricole (installé puis après 2 mois, b), tees de golf en PLA (c), flacons de détergents en PHB-co-PHX (d), bouteille en PBS (e), couverts jetables et barquette alimentaire en PLA (f,g)

Cependant, cette réponse peut avoir différents inconvénients à prendre en compte. Par exemple, sans une meilleure éducation de la population, le fait que des déchets plastiques soient biodégradables pourrait favoriser certaines personnes à jeter plus de déchets (biodégradables ou non) n'importe où [10]. De même, pour des utilisations massives, la biodégradation de matières plastiques de synthèse est généralement contreproductive du point de vue énergétique. Sauf dans des systèmes de compostage avec récupération des gaz, l'énergie introduite pour la fabrication des matériaux est complètement perdue lors de la biodégradation de ceux-ci [10]. D'autre part, les particules de polymères en dégradation sont un habitat parfait pour les microorganismes. Certains pourraient être pathogènes s'ils sont inhalés. [10].

I.3.2. SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX POREUX

Il existe également un grand nombre d'applications potentielles des polyesters comme intermédiaires de fabrication de matériaux poreux.

Le principe de synthèse de ce type de matériaux repose sur le développement d'un matériau structuré par des zones chimiquement différentes. Par l'élimination sélective d'une des composantes du matériau, on obtient une structure poreuse (Figure 4). L'échelle et la densité de porosité peuvent être adaptées pour les applications recherchées en choisissant les techniques utilisées. Parmi ces techniques très nombreuses et diverses [11], on en compte deux en particulier qui peuvent utiliser des polyesters aliphatiques :

- ◆ La première voie est le "direct templating" qui consiste à utiliser un gabarit (template) dans lequel un polymère constitutif du matériau final est infiltré en solution, par voie fondue ou par polymérisation in situ. Le gabarit (sous forme de sphères dans l'exemple Figure 4a) est classiquement constitué de particules de silice, d'alumine anodisée nanostructurée mais également de polyesters (PLA ou PCL)[12] et permet d'obtenir des pores de 10nm à plusieurs μm .

- ◆ La deuxième voie courante est de tirer profit de l'auto-assemblage des copolymères à blocs en utilisant un bloc appelé sacrificiel. En faisant varier la composition et la taille de blocs A et B immiscibles, la microséparation de phases entre les blocs permet d'obtenir des nanostructurations différentes de types sphériques, cylindriques, gyroidiques et lamellaires [13, 14] (Figure 4b). Par élimination sélective d'un des deux blocs, on obtient la structure poreuse correspondante avec des pores de l'ordre du nanomètre (10-50 nm).

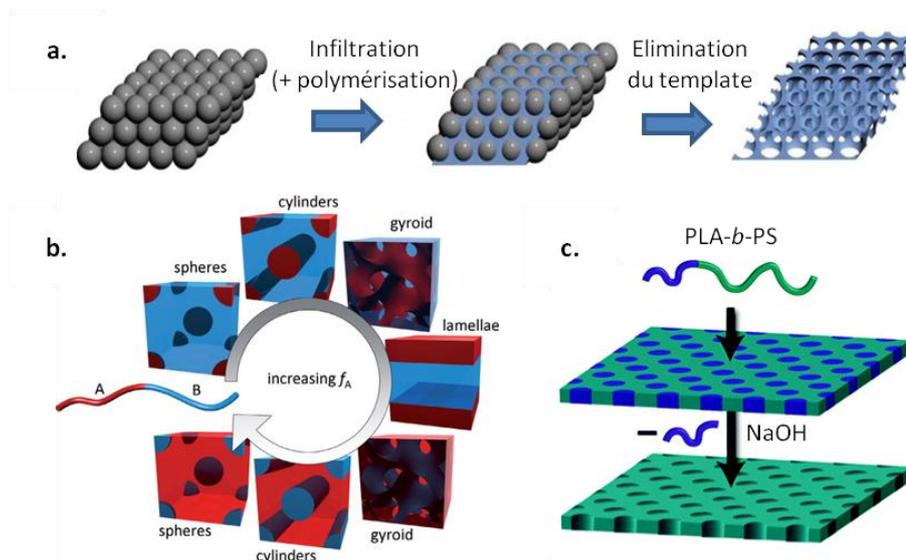


Figure 4: Principe du "direct templating" [11](a); nanostructurations des copolymères à blocs selon la taille du bloc A[14] (b); exemple de film de PLA-b-PS nanostructuré en cylindres et obtention de nanopores [15](c)

Par exemple, pour réaliser un matériau poreux de polystyrène, on retrouve souvent dans la littérature des copolymères à blocs de type PS-b-PMMA dont le bloc sacrificiel PMMA est éliminé avec des UV, également des

PS-*b*-POE (POE éliminé par HI ou température) et encore des diblocs PS-*b*-PLA [15-19] où le bloc sacrificiel polyester est alors éliminé avec de la soude (Figure 4c).

Les applications de ce type de matériaux sont très diverses, comprenant le stockage et la séparation de gaz, en tant que support de catalyseurs, de membranes de filtration et de séparation ou d'échange de protons, ainsi que dans le domaine de l'énergie et de l'électronique comme matériaux à basse constante diélectrique, comme électrodes ou masques de lithographie et nanofabrications.

I.3.3. APPLICATIONS BIO-MEDICALES

Certains polyesters ont non seulement la propriété d'être hydrolysés dans le milieu biologique/physiologique, mais leur produits de dégradation sont de plus naturellement métabolisés par le corps [20]. Ces polymères bioassimilables sont utilisés dans trois types d'applications présentés ici. Dans tous les cas, le choix des matériaux utilisés doit correspondre avec les caractéristiques suivantes [8, 21] :

- ◆ Propriétés adéquates (mécanique, physique, chimique, thermique, biologique)
- ◆ Biocompatibilité du matériau (pas de réactions immunitaires, allergiques, cancérogènes ou thrombogènes)
- ◆ Vitesse de biodégradation appropriée
- ◆ Elimination des résidus après usage (rapide métabolisation et non toxicité des produits de dégradation)
- ◆ Facilité de mise en forme et d'usage
- ◆ Résistance à la stérilisation
- ◆ Résistance au vieillissement durant stockage
- ◆ Acceptation par les agences sanitaires

I.3.3.1. RENFORTS MECANIQUES IMPLANTABLES

Dès les années 1960-1970, des fils de sutures biorésorbables sont utilisés durant les interventions chirurgicales. Depuis, il existe de nombreux éléments de fixations temporaires intégrés durant les chirurgies internes et orthopédiques. L'objectif de ces dispositifs est d'éviter de multiples interventions pour les retirer une fois leur fonction réalisée. On trouve donc commercialement disponibles des vis, agrafes, plaques [22] et "stents" [23] réalisés en plastiques biorésorbables (Figure 5).

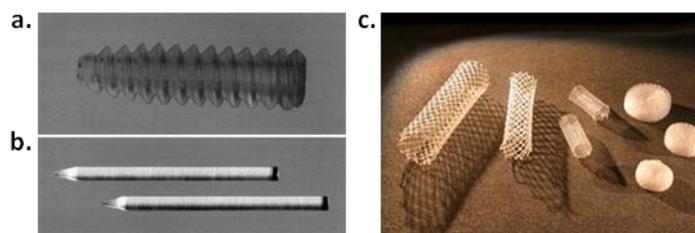


Figure 5: Exemples de vis (a), broches (b) et stents (c) en PLA

I.3.3.2. INGENIERIE TISSULAIRE

Ce domaine d'étude a pour but d'aider à la régénéscence de tissus endommagés par des accidents ou des pathologies [24]. En effet, alors que l'épiderme ou les os peuvent se régénérer naturellement après altération, de nombreux tissus ne le peuvent pas et forment des tissus cicatriciels. Pour contrer ce problème, il est possible ne nos jours de concevoir des implants de telle sorte qu'ils guident cette restructuration des tissus tout en disparaissant. Jusqu'à présent, les chercheurs ont tenté de concevoir pratiquement tous les tissus utiles pour le corps humain avec des résultats très prometteurs [25-27].

Le principe repose sur le développement d'échafaudages ("scaffolds") adaptés aux applications choisies, dans des matériaux le plus souvent biodégradables et poreux. Ces scaffolds peuvent être implantés directement dans les zones blessées ou bien après y avoir fait croître des cellules indifférenciées ou spécifiques du tissu (Figure 6). Ainsi, les cellules de l'organisme receveur peuvent coloniser la matrice implantée et croître en suivant ce guide. Il en résulte une bonne organisation des cellules correspondant avec la structure du tissu originel.

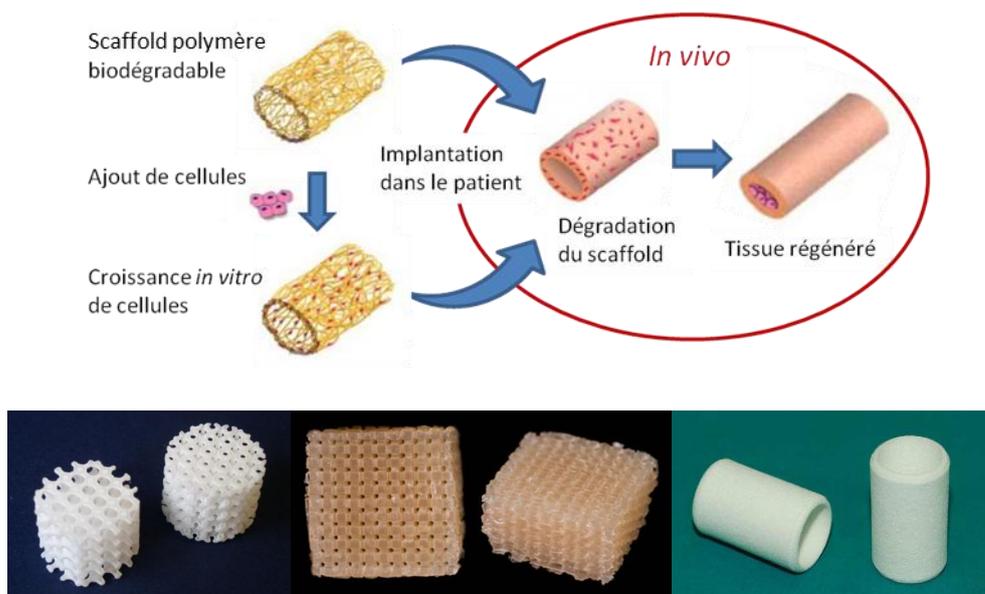


Figure 6: Principe de l'ingénierie tissulaire et exemples d'échafaudages ("scaffold") réalisés en PCL et PLGA

I.3.3.3. LIBERATION PROLONGEE DE PRINCIPES ACTIFS

Les propriétés d'hydrolyse des polyesters aliphatiques trouvent également beaucoup d'applications dans le domaine pharmacologique. En effet, l'encapsulation de principes actifs dans une matrice se dégradant de manière prolongée et à vitesse contrôlée est un domaine de recherche en plein essor. La libération prolongée de substances actives permet une concentration constante dans la fenêtre d'activité thérapeutique, ce qui implique une meilleure efficacité tout en réduisant les effets secondaires. De plus, cela permet de réduire le

nombre d'administrations nécessaires au traitement et parfois de cibler les sites actifs spécifiques (cellules cancéreuses par exemple).

Il existe différents types de "nanocontainers" parmi lesquels on retrouve les liposomes, polymersomes, micelles ou nanoparticules (Figure 7) dont les diamètres peuvent évoluer entre 1 et 100 nm. Ceux-ci peuvent être réalisés à partir de composés naturels (polysaccharides, lipides, protéines) ou bien synthétiques, et dans ce cas les polyesters sont des matériaux de choix.



Figure 7: Exemples de "nano-carriers" : liposome ou polymersome (a); micelle (b); nanoparticule fonctionnalisée en surface par des antigènes (c) ; formule chimique de diblocs Polyester-b-PEG utilisés pour la réalisation de micelles (d)

Bien souvent, les nanoparticules sont réalisées avec des copolymères à blocs formés d'un bloc hydrophile de poly(éthylène glycol) (PEG) permettant la « furtivité » des nanoparticules vis-à-vis du système immunitaire et d'un bloc hydrophobe biodégradable qui s'érode par hydrolyse au cours de la circulation dans le corps et ainsi libère les molécules actives. Classiquement, des copolymères diblocs de type PLA-*b*-PEG ou PCL-*b*-PEG sont utilisés [28]. Récemment, l'utilisation de Poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyoctanoate)-*b*-PEG a été démontrée [29] (Figure 7). Ces dernières années, cette stratégie utilisant des polyesters de synthèse est devenue une réalité commerciale pour la nano-vectorisation du Paclitaxel, un anticancéreux courant [30].

I.4. VOIES DE SYNTHÈSES ACTUELLES

I.4.1. BIOSYNTHESE

Les polyesters sont avant tout des matériaux synthétisés de manière naturelle puisque les poly(hydroxyalcanoates) – PHA – forment le 4^{ème} type de biomacromolécules les plus abondantes sur terre après les acides nucléiques, les protéines et les polysaccharides. En effet, la plupart des bactéries produisent et stockent des PHA comme réserve de carbone et d'énergie. Il existe un grand nombre de PHA différents puisque plus de 100 unités monomères différentes à chaîne latérale longue ou courte ont été répertoriées (Figure 8). Le polymère formé dépend des espèces de bactéries et de leur conditions de mise en culture [31]. Les PHA les plus connus sont le poly(3-hydroxybutyrate), le poly(3-hydroxyvalérate) ainsi que leur copolymère (Figure 8).

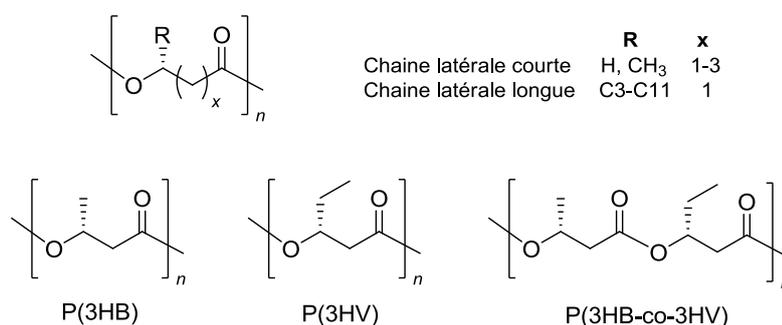


Figure 8: Structure chimique générale des PHA ainsi que des PHA les plus communs

Dans certaines bactéries, le poids en PHA peut atteindre 90% de la masse totale des cellules sèches. D'autre part, les masses molaires obtenues sont de l'ordre de 50 000 à 1 000 000 g.mol⁻¹ ce qui confère aux PHA des propriétés de plasticité pouvant être équivalentes aux polymères de grande diffusion comme le polypropylène [31]. D'où l'intérêt porté par ces bioplastiques.

La production de PHA se fait par culture de bactéries jusqu'à obtenir une quantité de « réacteurs » importante. Ensuite, le milieu nutritif est modifié par l'appauvrissement en phosphore, azote et oxygène et par l'enrichissement en composés carbonés (saccharides ou acides gras) de sorte que les bactéries accumulent du polymère sous la forme de granules intracellulaires (ci-contre) par un mécanisme mettant en jeu trois enzymes ainsi que la coenzyme de transfert CoA (Figure 9) [32, 33].

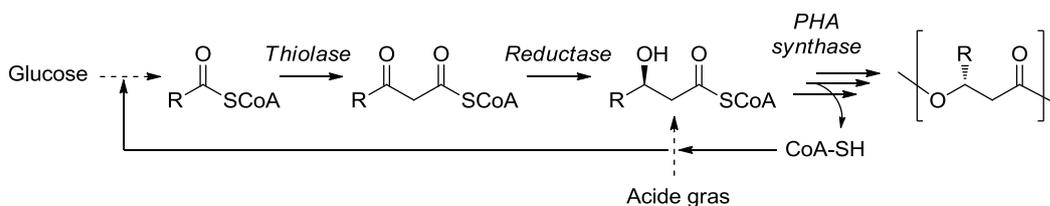
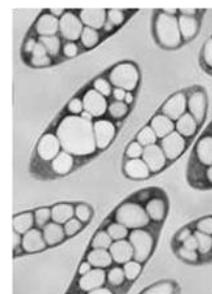


Figure 9: Mécanisme de biosynthèse des PHA

Par la suite, le polymère est séparé de la membrane cellulaire par une étape d'extraction qui peut classiquement être réalisée par solvants (halogénés ou non), par « digestion » des cellules grâce à des surfactants, de l'hypochlorite de sodium ou bien d'autres enzymes spécifiques. Enfin, il est encore possible de faire éclater les cellules par broyage mécanique, ultrasons ou bien homogénéisation à haute pression [34].

La découverte du poly(3-hydroxybutyrate) par Lemoigne date des années 1920 mais c'est à partir des années 1980 que la production de ce type de polymères a été lancée par ICI sous le terme Biopol®, un copolymère P(3HB-co-3HV) [32]. Depuis, diverses entreprises commercialisent des PHA sous les marques suivantes [35] :

_ (PHB, PHBV)	Tirel	MetaboliX/ADM (USA)
_ (PHB, PHBV)	Enmat	Tianan (Chine)
_ (PHB, PHBV)	Biocycle	Copersucar (Brésil)
_ (PHB, PHBV)	Biomer L	Biomer (Allemagne)
_ (PHBHx, PHBO, PHBOd)	Nodax	Procter & Gamble (USA)

Les PHA ont des propriétés thermoplastiques qui, suivant la nature des unités monomères (longueur des chaînes latérales en particulier) peuvent être ajustées [36] en changeant le type de microorganismes ou leur alimentation. Cependant, comme tout produit provenant directement de la nature, il est difficile d'avoir une production reproductible. De plus, les procédés nécessitent de grandes quantités d'eau et d'énergie pour séparer les sous-produits des cellules [10].

I.4.2. POLYCONDENSATION

La polycondensation est la méthode originelle d'obtention des polyesters synthétiques puisqu'elle date des travaux de Carothers dans les années 1930. Elle est basée sur la combinaison de diols et de diacides ou bien directement d'hydroxyacides (Figure 10).

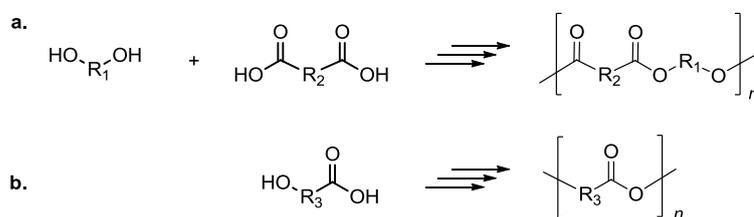


Figure 10: Synthèse de polyesters par polycondensation de diacides et de diols (a) et d'hydroxyacides (b)

Un avantage de la polycondensation vient de la grande variété des monomères utilisables, ce qui permet d'ajuster les propriétés des polymères selon l'application. De plus, beaucoup de ces monomères peuvent être obtenus à partir de ressources renouvelables comme le montre la Figure 11 [10].

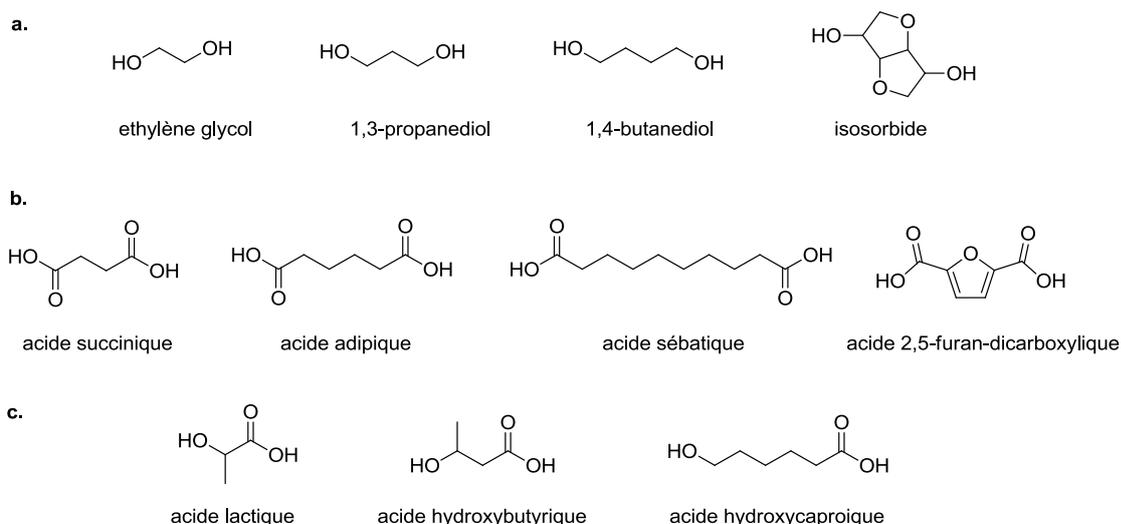


Figure 11: Structure chimique de divers monomères de polycondensation issus de ressources renouvelables; a. diols, b. diacides, c. hydroxylacides

La synthèse de polyesters aliphatiques par polycondensation présente des difficultés pour obtenir des hautes masses molaires ($>15\ 000\text{-}30\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), et, comme leur T_g est généralement basse du fait de leur structure chimique, il en résulte que les propriétés mécaniques sont plutôt faibles. En conséquence, les polyesters aliphatiques obtenus par condensation n'ont pas trouvé d'intérêt durant des années [37].

Ces difficultés sont liées au système de polymérisation par étape qui nécessite d'atteindre de hautes conversions pour obtenir des masses molaires élevées. Pour ce faire, des conditions drastiques sont nécessaires : de hautes températures de l'ordre de $150\text{-}200^\circ\text{C}$ et des temps relativement longs [37]. Or les polymères obtenus ont une faible stabilité thermique, ainsi, des réactions de décomposition *in situ* peuvent prendre le dessus sur la polymérisation [38]. Les réactions d'estérification et de transestérification étant des réactions équilibrées, il faut également retirer le sous-produit de condensation pour faire évoluer l'équilibre en faveur de la formation des produits. Il est par ailleurs primordial de travailler avec des monomères et solvants de grande pureté nécessitant des distillations multiples sous peine d'inhiber la polymérisation. Enfin, diverses réactions secondaires comme les réactions d'éthérification par déshydratation de deux fonctions alcools provoquent la libération d'eau [39], et ralentissent ainsi l'équilibre.

Le procédé le plus efficace actuellement consiste en 2 étapes : une prépolymérisation (oligomérisation) puis une transestérification par voie fondue à haute température et sous vide (Figure 12) [38, 40]. L'utilisation de catalyseurs efficaces à base d'oxydes métalliques (GeO_2 , Sb_2O_3), de métaux de transition ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, $\text{Ti}(\text{O}n\text{Bu})_4$, $\text{Zr}(\text{O}n\text{Bu})_4$) ou de terres rares ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$) permet également d'améliorer les masses obtenues ; jusqu'à $60\ 000\text{-}110\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans certains cas [38].

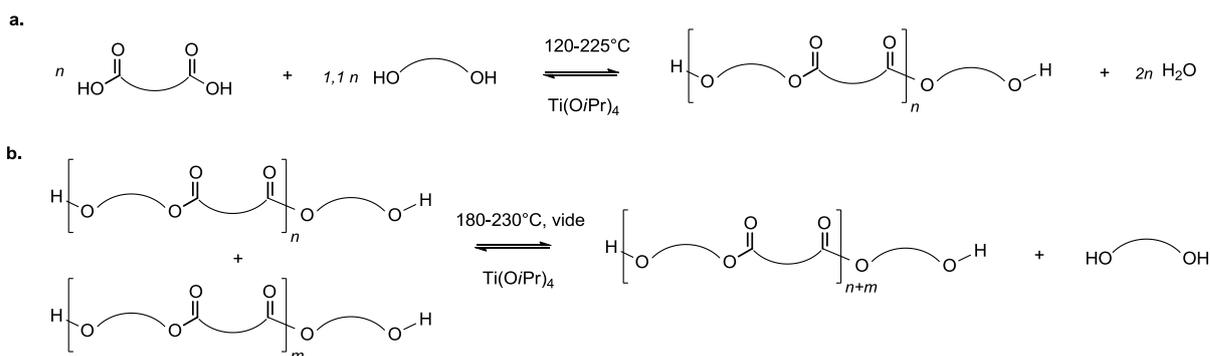


Figure 12: Schéma général de polycondensation en deux étapes, a. estérification, b. transestérification

Enfin, afin d'obtenir des chaînes polyesters de plus longue taille, il est possible d'inclure quelques molécules trifonctionnelles ou tétrafonctionnelles durant la polymérisation [41]. Ou bien de faire une extension de chaînes à partir de polyesters purifiés par ajout de diisocyanate et formation de ponts uréthane (Figure 13) qui peuvent permettre de doubler la masse molaire des polyesters [40, 41].

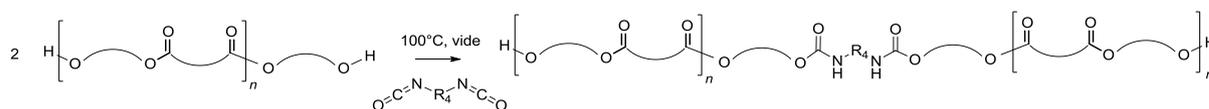


Figure 13: Extension de chaînes polyesters par couplage avec du diisocyanate

Grâce à ces récentes avancées, différents polyesters aliphatiques suscitent un grand intérêt en recherche et certains sont produits à l'échelle industrielle (Figure 14). C'est particulièrement le cas des marques suivantes :

_Bionolle (PBSA)	Showa Highpolymer (Japon)
_EnPol (PBS)	Ire Chemical ltd (Corée)
_Sanhuang (PBS)	Anqing Hexing Chemical Co (Chine)

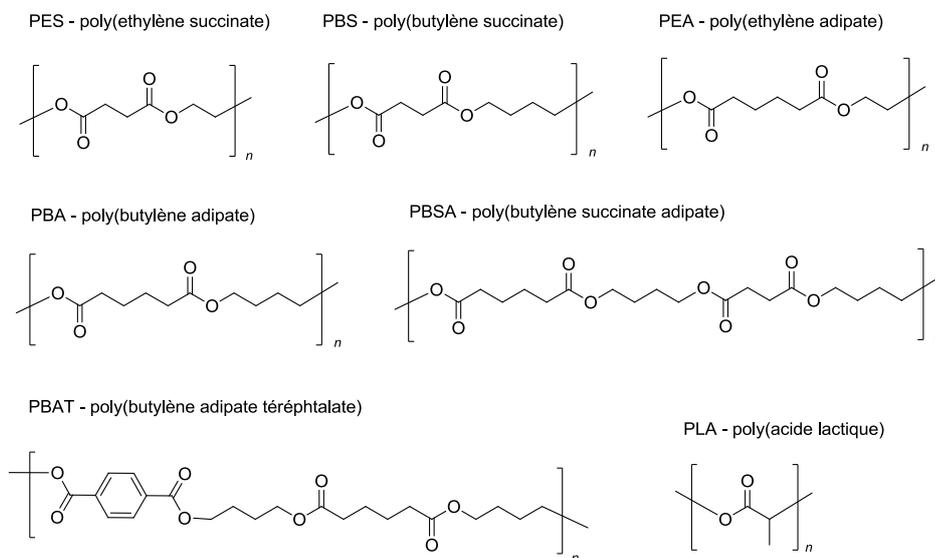


Figure 14: Quelques polyesters commerciaux réalisés par polycondensation

Jusqu'à récemment, les polyesters aliphatiques réalisés par polycondensation n'ont pas eu beaucoup d'applications. En revanche, leurs cousins aromatiques comme le polyéthylène téréphtalate (PET) ont eu un grand essor dans le domaine des fibres textiles (Tergal/Dacron) et les bouteilles plastiques grâce à leurs bonnes propriétés (Tf et Tg plus hautes, résistance mécanique et chimique, imperméabilité au CO₂). Ceux-ci ne sont pas biodégradables à cause de la rigidité provoquée par l'enchaînement cycle aromatique-carbonyle qui réduit certainement l'accès de la fonction ester aux enzymes [42].

Il est intéressant de mentionner que des copolyesters aliphatique-aromatiques permettent d'obtenir un compromis entre propriétés mécaniques et biodégradation. En effet, l'équipe de Müller a pu montrer que le copolymère poly(butylène adipate téréphtalate) (Figure 14) est biodégradable ; mais en augmentant la proportion de motifs aromatiques, le degré de biodégradabilité se réduit. De plus, il a été montré que les sous-produits de dégradation enzymatique sont non toxiques [43]. Ces polymères ont ainsi des propriétés exceptionnelles et sont largement produits actuellement sous différentes marques :

_Ecoflex	BASF (Allemagne)
_Biomax	Dupont (USA)
_Origo-Bi	Novamont (Italie)
_Skygreen	SK Chemicals (Corée)

1.4.3. POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE

La Polymérisation par Ouverture de Cycle (POC ; et en anglais Ring-Opening Polymerization, ROP) permet d'obtenir des polymères ayant la même structure chimique qu'avec la polycondensation des hydracides. L'avantage consiste en l'utilisation de cycles déjà condensés, dès lors il n'est plus nécessaire d'éliminer de sous-produits. La réaction peut alors avancer plus vite (quelques heures à minutes) et ainsi donner des masses molaires élevées (de l'ordre de 10⁵-10⁶ g.mol⁻¹). Il s'agit dans ce cas d'une polymérisation en chaîne. Ces esters cycliques peuvent être issus de simple condensation comme les lactones ou bien de dimérisation comme le glycolide et le lactide (Figure 15).

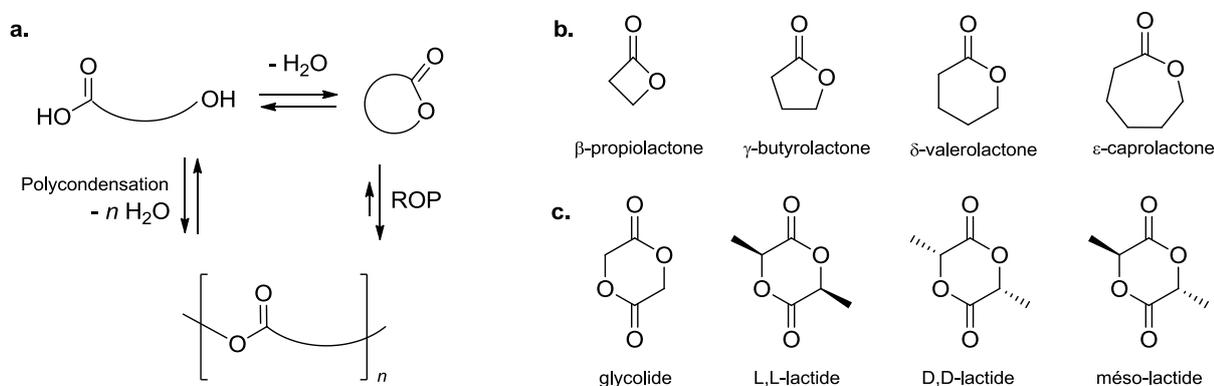


Figure 15: a. Principe de la ROP et Monomères couramment utilisés b. lactones c. dimères

Cette méthode de synthèse plus efficace nécessite également des conditions plus douces, ce qui réduit les réactions secondaires et, dans certaines conditions, permet le contrôle de la polymérisation. Il reste néanmoins nécessaire de réduire les réactions de transestérifications intramoléculaires (qui forment des oligomères cycliques et réduisent les masses) et intermoléculaires (qui redistribuent la longueur des chaînes et augmentent la dispersité). Pour cela, il faut améliorer la sélectivité des espèces propageantes vis-à-vis des esters cycliques (plus réactifs) et non des esters inclus dans la chaîne polymère. Ainsi, ont été étudiés une multitude d'amorceurs et de catalyseurs correspondant à différents mécanismes de polymérisation, et ceux-ci donnent des résultats très variés en termes de vitesse et contrôle de polymérisation. On peut classer ces différents mécanismes de ROP selon qu'elle débute par l'activation du monomère ou par l'activation du bout de chaîne [44].

◆ La polymérisation anionique est amorcée par des alcoolates métalliques (Li ou K) ou plus récemment par des bases organiques comme les phosphazenes [44]. Toutefois, la présence de nombreuses réactions secondaires limite cette méthode [45].

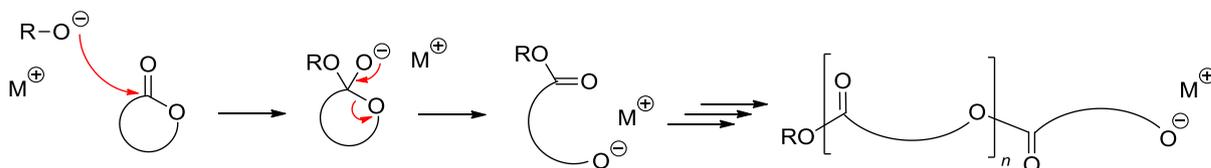


Figure 16: Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle anionique

◆ La polymérisation par coordination- insertion permet une meilleure sélectivité que la polymérisation anionique. En effet, les espèces propageantes et leur contre-ion sont ici liés de manière covalente ce qui les rend moins réactives [44]. Cette méthode datant des années 1970 est une des plus employées depuis car elle donne de très bons résultats. Parmi les nombreux catalyseurs/amorceurs utilisés, on trouve le triisopropanolate d'aluminium ($\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$) et l'octanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Ce dernier est plus réactif que le premier, très facile à utiliser, soluble dans les solvants organiques usuels et commercial [22]. Cela en fait le catalyseur le plus utilisé bien qu'il soit discuté pour sa toxicité [45, 46] (mais approuvé par la FDA à moins de 20ppm) et ne permette pas le meilleur contrôle des polymérisations. Les catalyseurs les plus efficaces sont les alcoolates de lanthanides $\text{Y}(\text{O}i\text{Pr})_3$ et $\text{La}(\text{O}i\text{Pr})_3$.

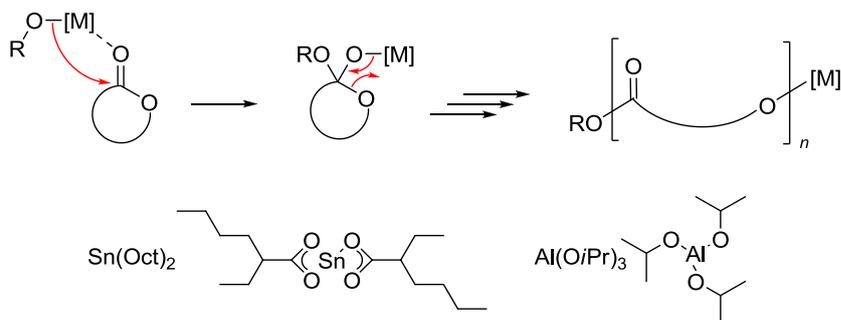


Figure 17: Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion et catalyseurs courants

◆ La deuxième méthode la plus utilisée est la polymérisation nucléophile. Celle-ci peut être effectuée grâce à des enzymes ou bien divers organocatalyseurs comme des amines (DMAP, PPY); des phosphines ($P(nBu)_3$) et récemment les carbènes N-hétérocycliques (NHC).

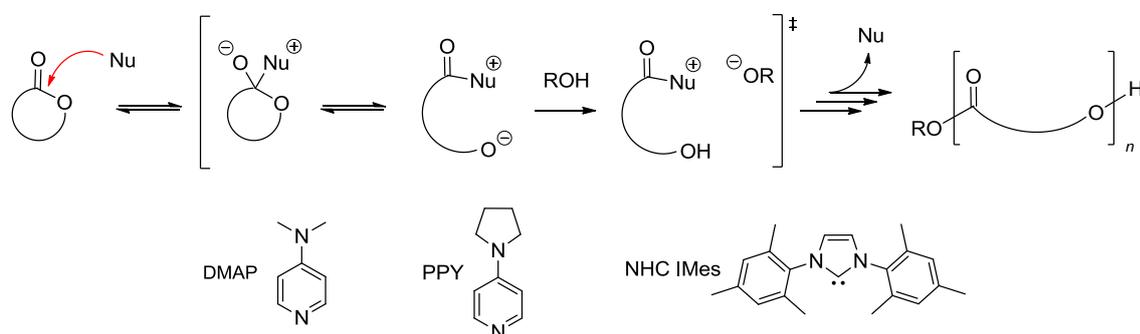


Figure 18: Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle nucléophile et catalyseurs courants

◆ Enfin, la ROP peut également être réalisée par procédé cationique. Les mécanismes proposés sont par propagation du bout de chaîne à l'aide d'acides de Lewis (Figure 19a) ou bien par activation du monomère à l'aide d'acides de Brønsted et amorçage par un alcool (Figure 19b). Cette méthode a été moins étudiée que les autres et donnait des résultats moins satisfaisants jusqu'à récemment où l'obtention d'un système contrôlé a été obtenu grâce à l'usage d'acide trifluorométhanesulfonique [47].

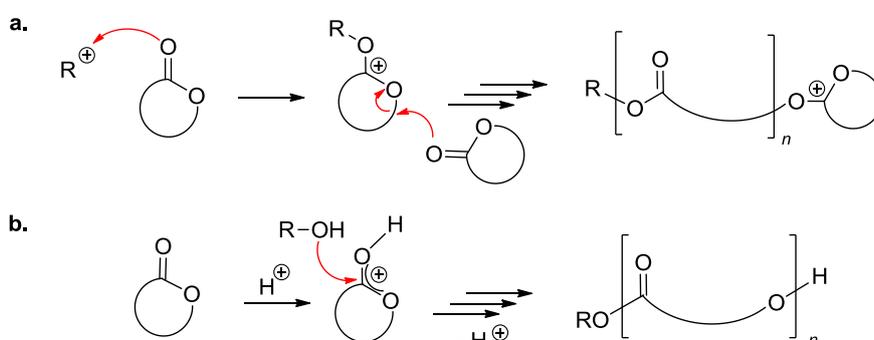


Figure 19: Mécanismes de polymérisation par ouverture de cycle cationique

Puisque la propagation se fait via des espèces très réactives, la présence d'impuretés comme de l'eau, des alcools (sauf en tant qu'amorceur) et des hydracides peuvent arrêter toute polymérisation (terminaison), c'est pourquoi les milieux doivent être particulièrement d'une bonne pureté.

—◆—

Les polymères les plus étudiés sont la PCL et le PLA (Figure 20). Ce dernier possède d'excellentes propriétés, et peut être biosourcé [48]. De plus, son prix s'approche des 1€/kg [49, 50] ce qui en fait le polyester biodégradable le plus important à l'heure actuelle, il représente entre 50 à 60% du marché [3]. On a pu voir

précédemment les multiples applications de ces polymères qui sont commercialisés par de nombreuses entreprises :

PLA :

NatureWorks	Cargill (USA)	Ecoloju	Mitsubishi (Japon)
Eco Plastic	Toyota (Japon)	Biomer L	Biomer (Allemagne)
Lacty	Shimadzu (Japon)	Heplon	Chronopol (USA)
Treofan	Treofan –(Pays-Bas)	Futtero	Total/Galactic (Belgique)
Lacea	Mitsui Chemicals (Japon)	PLA	Galactic (Belgique)
CPLA	DainipponInkChem. (Japon)	Biofront	Teijin (Pays-Bas)
PLA	Purac (Pays-Bas)		

PCL :

CAPA	Solvay (Belgique) / Perstorp (GB)
TONE	Union Carbide (USA)/ Dow chemical (USA)
Celgreen	Daicel (Japon)

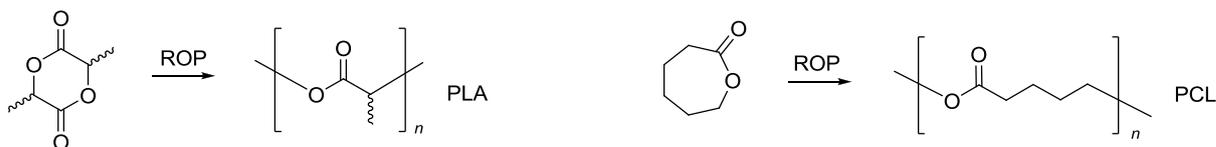


Figure 20: Synthèse de Poly lactide (PLA) et de poly(*e*-caprolactone) (PCL)

Grâce à son caractère contrôlé et vivant, la ROP permet la synthèse de polymères à architecture macromoléculaire complexe : (Co)polymères à blocs, étoiles, broches, greffés, hyperbranchés, macrocycliques, réseaux, etc...[45] Cela en fait la méthode de choix pour la synthèse de matériaux à applications technologiques.

Il est possible également de polymériser des lactones fonctionnelles, ce qui ouvre la voie à de nombreuses possibilités. Néanmoins, leur synthèse est relativement difficile à cause du nombre d'étapes, des rendements et de la difficulté à parfaitement purifier les monomères avant polymérisation [45].

I.4.4. POLYMERISATION RADICALEIRE PAR ÉTAPE

Plus récemment et de manière plus exotique, une techniques de polymérisation par étape a été proposée pour réaliser la synthèse de polyesters aliphatiques chlorés par procédé radicalaire.

Ce travail développé par Kamigaito [51] est basé sur la différence de réactivité de la liaison C-Cl selon qu'elle soit fragilisée par un groupe carbonyle ou non. Ainsi, en utilisant des monomères difonctionnels spécifiquement conçus, il est possible de réaliser une polymérisation par étape dans des conditions d'ATRP (Figure 21). En copolymérisation avec des monomères vinyliques, le mécanisme est alors simultanément une polymérisation en chaîne et par étape [52, 53].

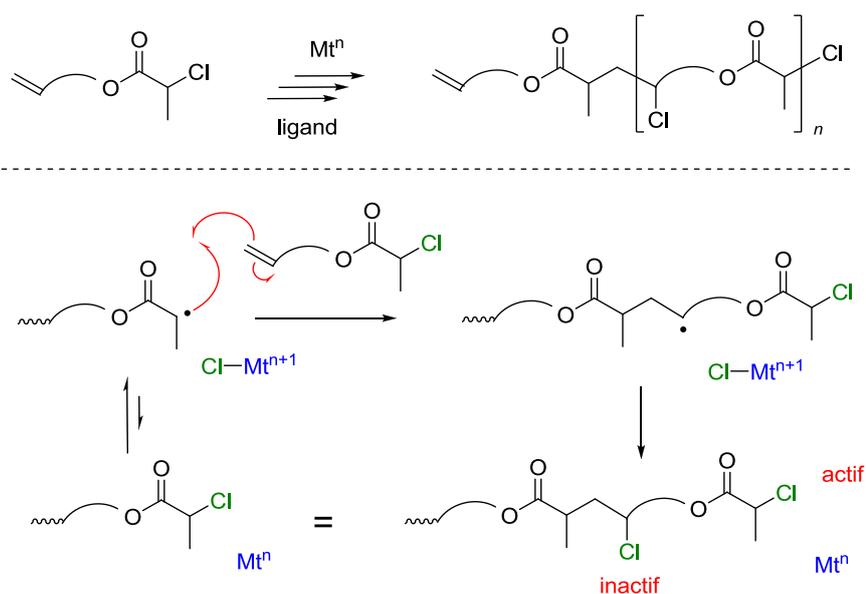


Figure 21: Schéma général et mécanisme de polymérisation radicalaire par étape

I.4.5. POLYMERISATION RADICALE PAR OUVERTURE DE CYCLE

Enfin, une autre voie de synthèse de polyesters par voie radicalaire existe, la polymérisation radicalaire par ouverture de cycle (Radical Ring-Opening polymerization ; R-ROP). Bien que cette technique soit bien moins connue que les 3 premières citées (biosynthèse, polycondensation et ROP) elle a déjà bénéficié de nombreuses études.

De la même manière que la ROP, cette technique permet, grâce à des monomères cycliques, la synthèse de polymères avec diverses fonctions dans la chaîne principale ; dont les fonctions esters comme nous allons le voir par la suite. La particularité de cette voie est d'utiliser un procédé radicalaire et donc d'accéder à un grand nombre de possibilités de synthèse.

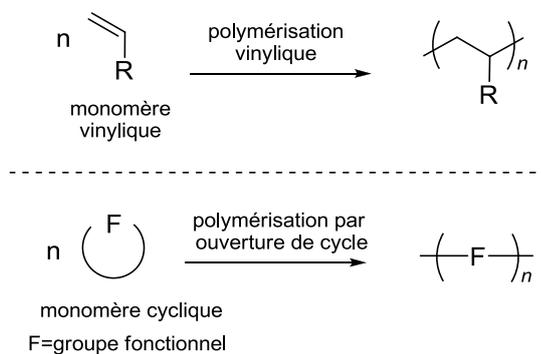


Figure 22: Schématisation de la polymérisation de monomères vinyliques et de monomères cycliques

Le procédé radicalaire est souvent préféré aux polymérisations de type ioniques grâce à sa facilité de mise en œuvre. Les radicaux ne sont pas influencés par la contamination du milieu réactionnel avec de l'eau, il est donc courant de réaliser des polymérisations en émulsion ce qui apporte un avantage économique et environnemental par rapport à l'utilisation de solvants organiques. De plus, les amorceurs radicalaires usuels de type azoïques ou peroxydes sont purement organiques et font partie prenante du polymère final ; il n'y a donc pas de résidus métalliques à éliminer [54]. Par ailleurs, les procédés radicalaires sont utilisés pour la moitié de la production mondiale de polymères avec le PEBD, le PS et le PVC ce qui montre l'intérêt de travailler avec de tels procédés.

Un des intérêts majeurs de la polymérisation radicalaire réside dans la possibilité de copolymériser divers monomères ensemble pour obtenir des matériaux avec des propriétés entièrement ajustables. Il existe une large gamme de monomères vinyliques commerciaux, ainsi grâce à l'utilisation de monomères cycliques spécifiques, il est possible de réaliser de nombreux polymères vinyliques ayant des fonctions clivables pour donner des polymères biofragmentables et peut-être biodégradables (Figure 23a).

D'autre part, on a pu voir que la synthèse de polyesters fonctionnels est réalisable avec la ROP au prix de synthèses multi-étapes difficiles. Néanmoins, le type de fonctions utilisables est limité en raison de la forte réactivité des espèces propageantes. La copolymérisation des monomères cycliques de R-ROP avec des

monomères vinyliques fonctionnels permettrait de réaliser aisément des polyesters fonctionnels pouvant libérer tout type de fonctionnalité (chromophore, principe actif, etc...) par hydrolyse (Figure 23b).

Enfin, ces 20 dernières années, de grandes avancées ont été réalisées dans le domaine des polymérisations vivantes et/ou contrôlées. Ces techniques peuvent là aussi être appliquées à la R-ROP pour donner un grand nombre d'architectures complexes comme les copolymères à blocs dont certains seraient dégradables (Figure 23c).

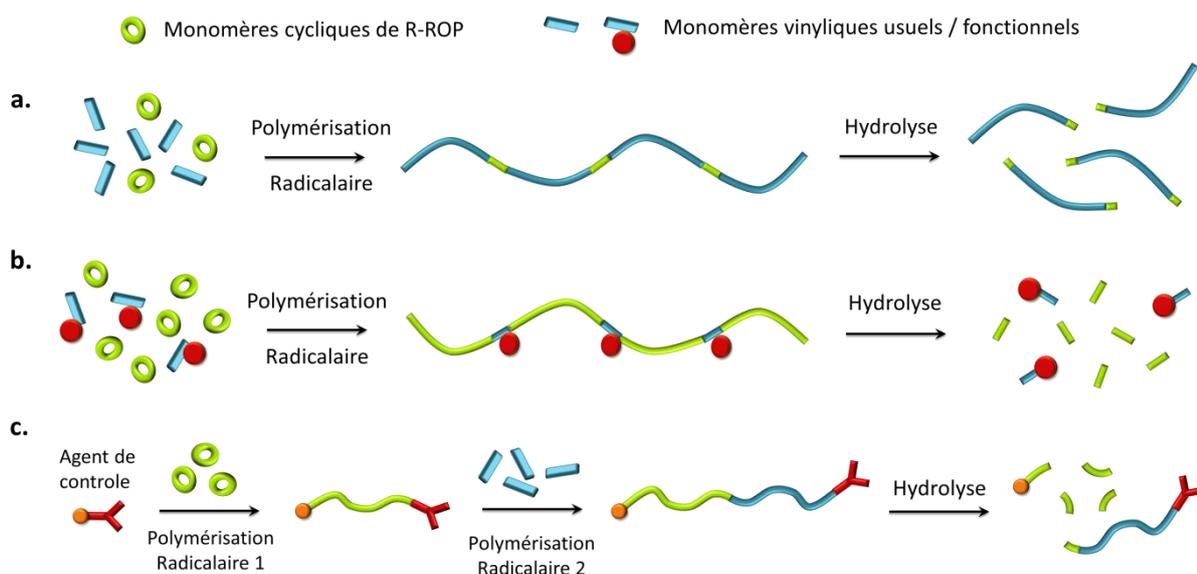


Figure 23: Schéma des différentes structures de polymères atteignables grâce à la R-ROP

A partir de ces différents concepts, une multitude de possibilités s'ouvre aux polyméristes en couplant ces différentes approches. De nombreuses réalisations et difficultés liées à cette voie de polymérisation sont répertoriées dans la littérature. Le détail de ces informations est effectué dans la partie suivante.

II. LA POLYMERISATION RADICALAIRE PAR OUVERTURE DE CYCLE

II.1. INTRODUCTION

La Polymérisation Radicalaire par Ouverture de Cycle est une technique de polymérisation qui diffère de la polymérisation vinylique par son mécanisme de propagation en deux temps et par ses monomères cycliques. Son acronyme R-ROP vient de l'anglais « Radical Ring-Opening Polymerization », mais cette technique est également nommée comme une polymérisation radicalaire par addition-fragmentation [55].

Une double liaison est généralement nécessaire pour l'addition d'un radical, son emplacement dans le cycle permet de classer les monomères selon 2 catégories [54] :

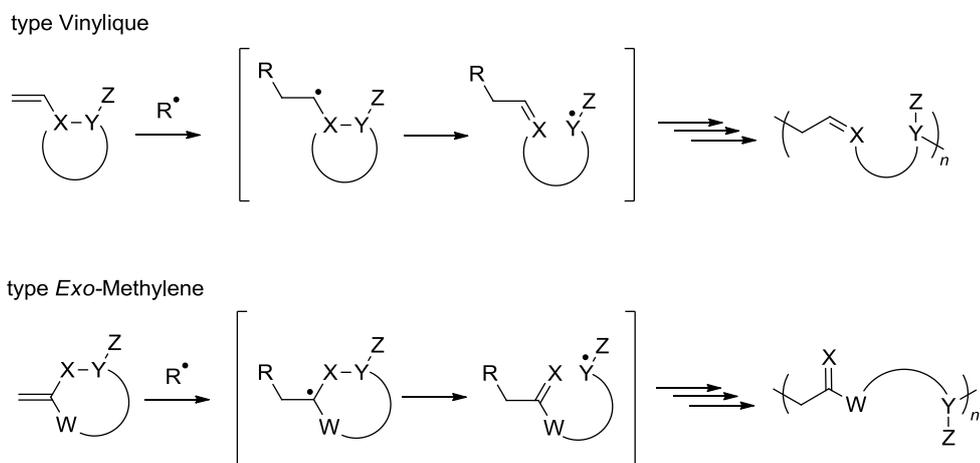


Figure 24: Les deux catégories de monomères de R-ROP

Lorsque le cycle est en alpha de la double liaison, on parle de monomères de type vinylique. La polymérisation de ce type de monomères permet d'incorporer des doubles liaisons le long de la chaîne polymère. Lorsque la double liaison est placée en *exo*-méthylène du cycle, le polymère final possède une double liaison pendante. C'est en utilisant des hétéroatomes en alpha de la double liaison initiale (positions X et W) que l'on peut introduire des fonctions chimiques de choix dans la chaîne polymère : cétones, esters, amides, thioesters... et c'est donc cette catégorie de monomères qui nous intéresse plus particulièrement dans la suite de ce document.

Les critères requis pour qu'un monomère polymérise par ouverture de cycle sont :

- ◆ Une tension de cycle suffisante pour que la liaison X-Y se clive
- ◆ La formation d'un groupe C=X thermodynamiquement stable
- ◆ Un substituant Z qui stabilise le radical propageant après fragmentation

Le principal enjeu de la R-ROP est bien souvent l'existence d'une compétition entre deux mécanismes possibles (Figure 25). En effet, le radical issu de l'addition sur la double liaison (souvent appelé adduit) peut soit se

réarranger par bêta-scission (on parle aussi d'isomérisation ou de fragmentation) pour obtenir l'ouverture du cycle (chemin 1) mais il peut également additionner directement sur un autre monomère, conduisant à une polymérisation de type vinylique (nommée également polymérisation 1,2 ou polymérisation directe ; chemin 2). Ce second mécanisme ne permet plus l'introduction de fonctions dans la chaîne carbonée mais forme alors une chaîne aliphatique avec des cycles pendants :

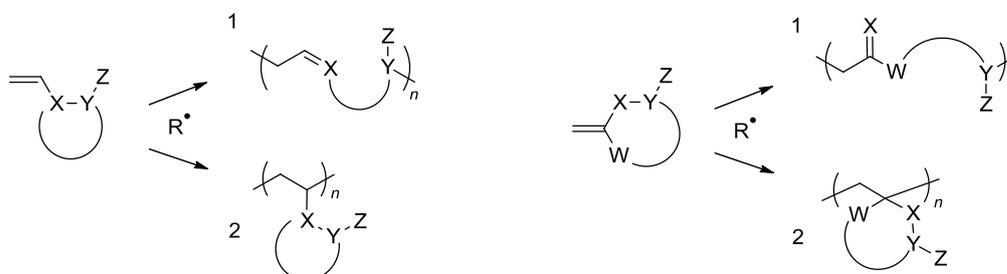


Figure 25: Motifs polymériques obtenus par ouverture de cycle (1) et polymérisation vinylique (2) pour les deux catégories de monomères de R-ROP

Différentes familles de monomères peuvent polymériser suivant ce mécanisme radicalaire d'addition fragmentation. C'est ce qui va être décrit dans les prochaines pages.

Si la lecture des différentes revues effectuées par Bailey [56] et Endo [54] et de leurs chapitres de livres [57, 58] est le point de départ de toute bibliographie sur le sujet, ces références ne sont pas véritablement représentatives de la complexité du sujet. En effet, ces publications écrites par les pionniers dans le domaine sont assez partiales et tendent à montrer que la R-ROP fonctionne facilement pour une grande quantité de monomères et de familles différentes. Nous allons voir par la suite que ce domaine présente en réalité de nombreuses difficultés. Les analyses structurales n'ont pas toujours été très poussées et il existe des incertitudes quant à des expériences présentées dans des "pre-print" et jamais reproduites par la suite. De même, on trouve des résultats entièrement contradictoires entre des équipes de recherches et parfois par les mêmes auteurs à quelques années d'écart. Dans ce sens, la revue de Klemm et Shultze [59] qui émet des doutes sur certaines connaissances a donc toute son importance également.

La synthèse de polyesters est un cas particulier de la polymérisation radicalaire par ouverture de cycle mais les paramètres en jeu sont les mêmes pour plusieurs familles de monomères. Ainsi, le choix a été fait de réaliser une revue exhaustive de la R-ROP en général car il nous a semblé important de faire un point complet de l'état des connaissances sur le sujet. D'autre part, cette partie sera publiée ultérieurement en tant que revue du sujet car cela manque actuellement dans la littérature. De même, plutôt que de faire une énième revue simplement descriptive qui apporterait peu, la suite est présentée de manière semi-chronologique afin de mieux voir les difficultés rencontrées par les auteurs ainsi que les faits marquants.

En 1971, Hall et son équipe [68, 69] témoignent de l'intéressante polymérisation radicalaire du bicyclobutane 3 qui donne du poly(1,3-cyclobutylene) (Figure 29). En effet, bien que ce monomère ne possède pas de double liaison pour subir une addition radicalaire, l'importante énergie libérée par l'ouverture du cycle extrêmement tendu permet une polymérisation jusqu'à de fortes conversions et de hautes masses molaires.

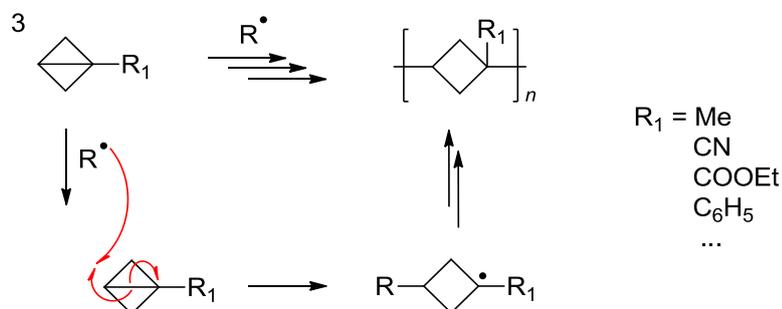


Figure 29: Mécanisme de polymérisation des bicyclobutanes

De nombreux dérivés de bicyclo[1.1.0]butane sont également préparés par la suite [70, 71], ils ont notamment un intérêt en copolymérisation avec des monomères vinyliques afin d'augmenter la Tg de polymères classiques par l'introduction d'un petit cycle dans la chaîne [72].

♦ Durant les années 1970, de nombreuses publications ont pour objet le développement de monomères spécifiques pour éviter la contraction du volume durant la polymérisation. En effet, durant les polymérisations classiques, les molécules de monomères initialement éloignées par les forces de Van der Waals deviennent liées de manière covalente, ce qui réduit le volume total du milieu (jusqu'à 66% pour l'éthylène, 14% pour le styrène). Dans le cas où pour une liaison créée il y a rupture d'une autre, le volume reste sensiblement identique. Enfin si pour une liaison formée plusieurs liaisons sont rompues cela a pour effet d'augmenter le volume (possible jusqu'à 17%) [73] et trouve de nombreuses applications dans les domaines dentaire [74], des adhésifs ou des résines composites.

C'est pour répondre à cet objectif que de nombreux monomères bicycliques ont été synthétisés et polymérisés initialement par voie cationique [75-77]. La majorité des procédés de polymérisation ou de réticulation des applications visées se faisant par voie radicalaire, en 1975 l'équipe de Bailey et Endo polymérise le spiro-ortho-carbonate insaturé 4 à l'aide de peroxyde de di-tert-butyle [78]: C'est la première polymérisation radicalaire par ouverture d'un hétérocycle.

La polymérisation en solution pendant 10h à 130°C permet de convertir 42% du monomère et d'obtenir une structure caractérisée comme étant un polycarbonate-*alt*-polyether avec des doubles liaisons pendantes amenant à de la réticulation.

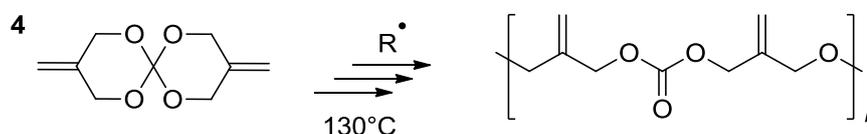


Figure 30: Polymérisation du 3,9-diméthylène-1,5,7,11-tetraoxaspiro-[5,5]undécane

La polymérisation des monomères similaires **5** (Figure 31) permet d'observer le même type de réactivité. Les auteurs expliquent qu'il s'agit d'une polymérisation par double ouverture de cycle [79] : une fois le radical additionné sur la double liaison, il y a une première bêta-scission qui laisse place à une nouvelle double liaison C=C ainsi qu'à un radical alkoyle particulier. Ce dernier subit un réarrangement pour former une fonction carbonate tout en libérant l'énergie de tension du carbone spiro central. Il est néanmoins précisé que les spectres RMN sont complexes, en conséquence une caractérisation exacte de la structure est difficile à réaliser.

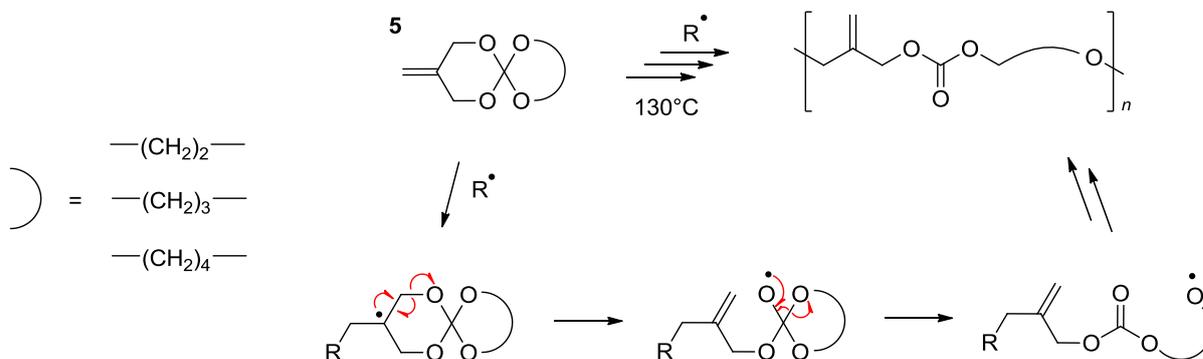


Figure 31: Mécanisme de polymérisation des spiro-ortho-carbonates insaturés

◆ D'après les premiers résultats encourageants obtenus avec les spiro-ortho-carbonates cycliques, Endo et Bailey proposent en 1980 un autre type de monomères bicycliques : les spiro-ortho-esters cycliques insaturés. Visant également des applications à faible contraction du volume, les analyses infrarouges et RMN ^1H du polymère obtenue par amorçage radicalaire du monomère **6** semblent indiquer l'obtention d'un poly(cétone-ester)[80] (Figure 32).

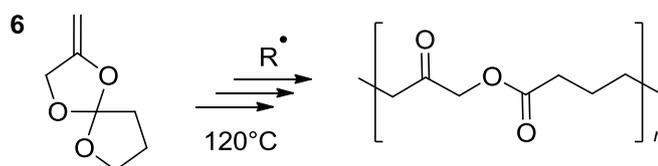


Figure 32: Polymérisation du 2-méthylène-1,4,6-trioxaspiro[4,4]nonane

◆ En recherche d'autres hétérocycles polymérisables par voie radicalaire, Bailey s'intéresse aux travaux de Maillard [81-83] qui présente l'ouverture radicalaire du 1,3-dioxolane **7** (Figure 33) : en utilisant un peroxyde à 160°C, le radical 1,3-dioxolane-2-yle est formé par arrachement d'un hydrogène et, en présence d'une oléfine (octène-1 et beta-pinène) différents produits d'addition et de transferts sont obtenus. Après séparation et analyse des fractions obtenues, les différents radicaux formés en sont déduits. Il est montré que la formation des radicaux sur le carbone de l'acétal est difficile mais qu'une fois obtenue, il y a environ 70% d'isomérisation qui permet d'obtenir l'ester correspondant.

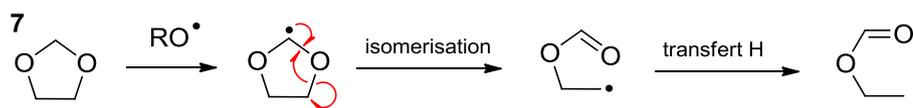


Figure 33: Mécanisme de synthèse d'ester à partir de 1,3-dioxolane

D'autres part, Mc Elvain a réalisé dès 1948 la synthèse d'acétals cycliques de cétènes [84, 85] (Figure 34) et précise que ceux-ci ont une tendance marquée à polymériser de manière spontanée. Les acétals cycliques de cétène non substitués sur la double liaison sont très instables, ainsi il est difficile de les obtenir purs. Néanmoins, l'usage de verrerie rincée par une solution alcaline permet de minimiser cette polymérisation cationique spontanée.

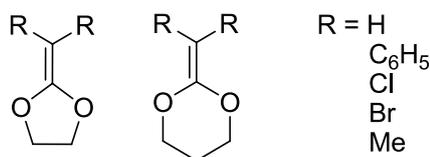


Figure 34: Structure des acétals cycliques de cétènes synthétisés par Mc Elvain

C'est alors que Bailey envisage que la double liaison des acétals cycliques de cétènes (CKA) permette l'addition successive des radicaux nécessaires à une polymérisation. Il reprend la synthèse du monomère 2-méthylène-1,3-dioxolane **C5** (MDL) et montre qu'une fois isolé dans le t-BuOH ce monomère polymérise par voie radicalaire à 60°C pour donner un produit dont 50% des unités répétitives proviennent de l'ouverture de cycle et l'autre moitié de l'addition vinylique [86] (Figure 35). En polymérisant le méthylène-1,3-dioxepane **C7** (MDP), il obtient à 50°C exclusivement les motifs d'ouverture de cycle ce qui permet d'obtenir du polycaprolactone par voie radicalaire (p=0 sur la Figure 35).

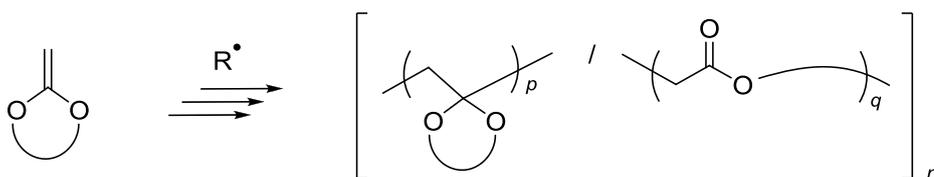
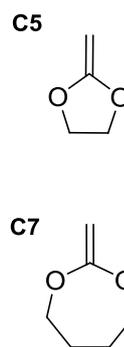


Figure 35: Polymérisation des acétals cycliques de cétènes



C'est ainsi que débute la R-ROP des hétérocycles et la synthèse de polyesters par voie radicalaire. Les différentes catégories de monomères polymérisant par addition-fragmentation ont été étudiées plus en détail par la suite. De nouvelles classes de monomères sont également apparues.

C'est ce qui est décrit dans les pages suivantes. Toutefois, si le lecteur désire rester focalisé sur la synthèse de polyesters par polymérisation des CKA, il peut aller directement à la section III page 49.

II.3. LES DIFFÉRENTES FAMILLES DE MONOMÈRES DE R-ROP

II.3.1. SPIRO-ORTHO-CARBONATES INSATURES

Après ces premiers résultats encourageants présentant l'obtention aisée de polycarbonates par ouverture des cycles de type spiro-ortho-carbonate (Figure 36), diverses études ont porté sur la recherche d'autres monomères pouvant donner des résultats similaires ou bien des monomères liquides à température ambiante pour plus de facilité d'utilisation [87].

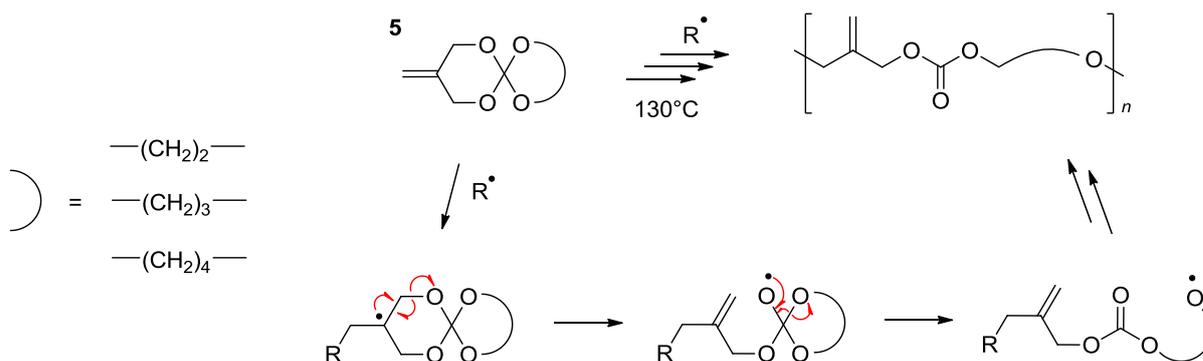


Figure 36: Première estimation du mécanisme de polymérisation des SOCs

Que ce soit simplement en faisant varier la taille des cycles, en ajoutant des cycles aromatiques pour stabiliser le radical propageant ou en designant les monomères avec le groupe *exo*-méthylène en alpha d'un oxygène, les résultats sont nuancés. Les techniques de caractérisation plus performantes (principalement RMN) ont permis d'affiner les informations accumulées. Les polymérisations peuvent ainsi être résumées par les schémas suivants (Figure 37 et Figure 38).

Dans les 2 cas, les polymérisations contiennent des unités répétitives de type vinylique, ou issus de la double ouverture de cycle mais jamais d'une ouverture de cycle simple ($q=0$). En effet, une fois la forme **A** ouverte, la thermodynamique indique que les intermédiaires **B** se réarrangent facilement pour donner les radicaux **C** bien plus stables de par la formation du carbonate.

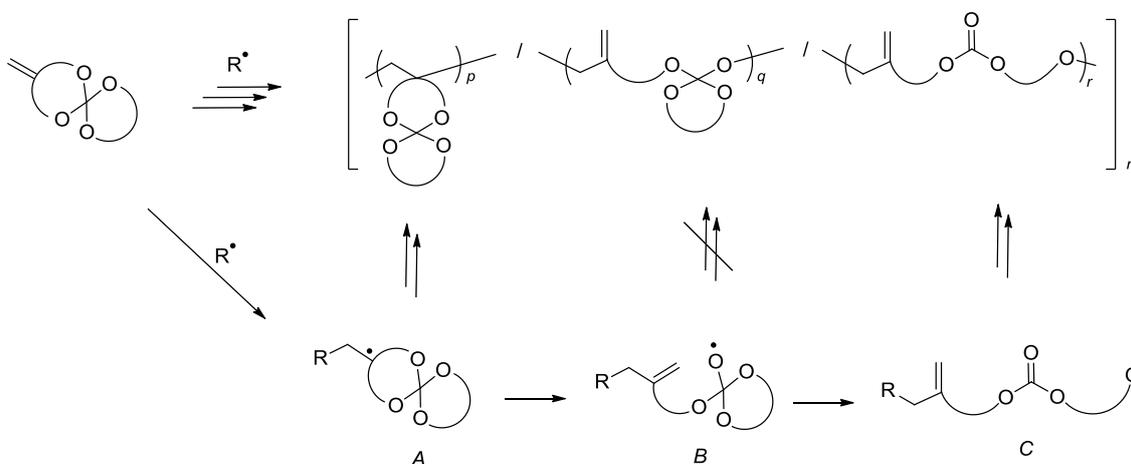
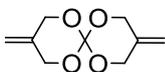
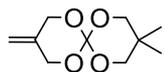
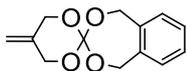
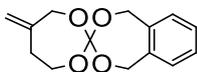


Figure 37: Mécanisme de polymérisation des spiro-ortho-carbonates β -exo-méthylène cycliques

Lorsqu'en 1993, la polymérisation du monomère **4** est étudiée plus en détails [88], les résultats révélés sont beaucoup moins encourageants que les premières études (Tableau 1). En effet après analyse RMN poussée sur des molécules modèles, et d'après des calculs thermodynamiques, les auteurs indiquent que uniquement 5% du monomère converti subit la double ouverture de cycle ; le motif majoritaire étant la polymérisation vinylique. Il est également indiqué que la réticulation observée provient de l'addition des radicaux sur la double liaison pendante issue de ces motifs fermés.

Des températures élevées sont nécessaires pour améliorer l'ouverture de cycle, et la mise en solution n'a que peu d'action pour cela. Les masses molaires obtenues sont généralement inférieures à $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tableau 1: Exemples de résultats de polymérisation de β -SOCs

Numéro	Monomère	Conditions de polymérisation	Double ouverture de cycle (% r)	Référence
4		130°C, sol.1.25M, 20h	5% , + réticulation	[88]
		130°C, bulk, 20h 180°C, bulk, 20h	4% 24%	[89]
		130°C, 20h 180°C, bulk, 20h	8% bulk, 9%sol. 55%	[89]
		130°C, bulk, 20h 180°C, bulk, 20h	34% 86%	[89]

Les monomères où le groupe *exo*-méthylène est en alpha d'un oxygène ont l'intérêt de faire des poly(cétone-carbonate) par double ouverture de cycle (Figure 38), ce qui permet d'éviter la présence de double liaisons pendantes qui par réticulation réduisent le volume du milieu. Il semble néanmoins que l'ouverture de ce type de monomère soit moins efficace (Tableau 2) [90].

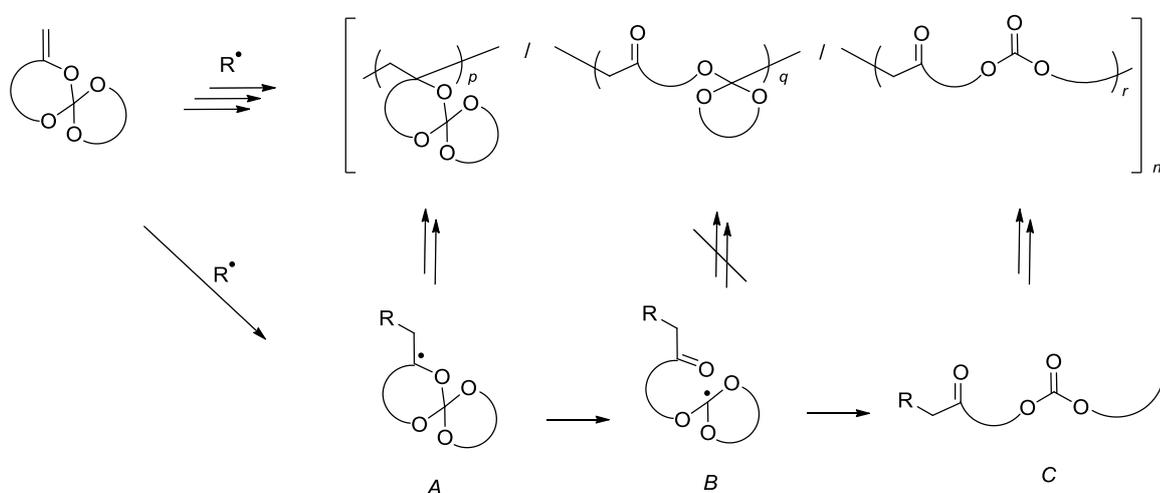
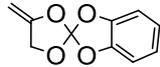
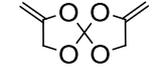
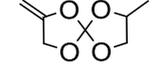
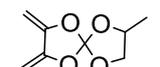
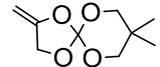
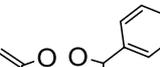
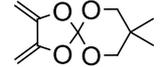
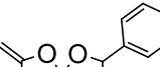
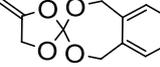
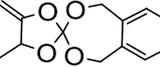
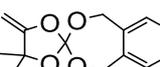
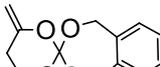
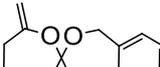


Figure 38: Mécanisme de polymérisation des spiro-ortho-carbonates α -*exo*-méthylène cycliques

Tableau 2: Exemples de résultats de polymérisation de α -SOCs

Monomère	Conditions de polymérisation	Double ouverture de cycle (% r)	Référence
	60-165°C, solution, 48h	0%	[91]
	60-120°C, solution, 50h	0% réticulé	[92]
	Copo. MMA, 650-120°C, solution, 20h	0%	[87]
	Copo. MMA, 650-120°C, solution, 20h	0% réticulé	[87]
	130°C, solution	45-85%	[93]
	130°C, solution	50-80%	[93]
	130°C, solution	60-85%	[93]
	130°C, solution	50-70%	[93]
	130°C, bulk, 20h 180°C, bulk, 20h	0% 20%	[90]
	130°C, bulk, 20h 180°C, bulk, 20h	10% 35%	[90]
	130°C, bulk, 20h 180°C, bulk, 20h	- -	[90]
	130°C, bulk, 20h 180°C, bulk, 20h	18% 89%	[90]
	130°C, bulk, 20h 180°C, bulk, 20h	29% 42%	[90]

II.3.2. SPIRO-ORTHO-ESTERS INSATURÉS

A partir des premiers résultats observés pour le monomère **6** ainsi que les monomères dont le second cycle est à 6 et 7 chaînons, le mécanisme de polymérisation admis en 1981 est là aussi par double ouverture de cycle (Figure 39) pour cette catégorie de monomères [94]:

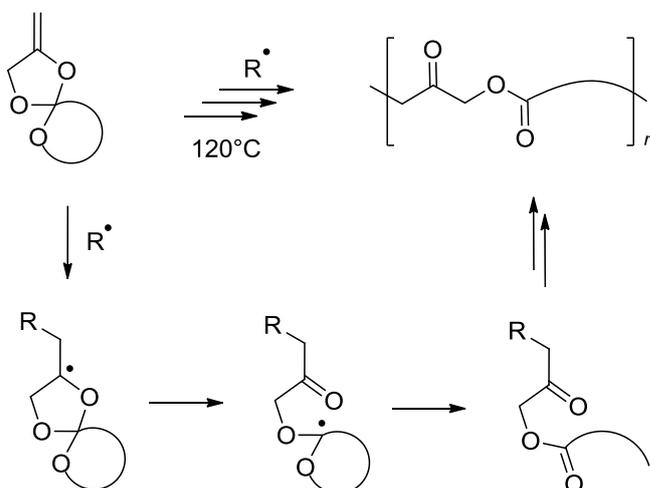
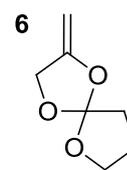


Figure 39: Première estimation du mécanisme de polymérisation des Spiro-ortho-esters

Les études suivantes plus poussées, ont là encore remis en question la structure des polymères obtenus à partir des spiro-ortho esters. En effet, en voulant insérer un cycle aromatique dans la chaîne poly(cétone-ester) avec le monomère **7**, Han et Choi [95] décrivent l'obtention d'un copolymère composé de poly(cétone-ester) issu de double ouverture de cycle, et de poly(ortho-ester cyclique) issu de polymérisation vinylique (Figure 40). Ils indiquent leur difficulté à quantifier les différents motifs du fait de la superposition des pics en RMN. Néanmoins, ils remarquent un net changement de structure chimique selon la température de polymérisation : à 60°C, le polymère obtenu est issu majoritairement de polymérisation vinylique et en augmentant la température à 90°C puis 120°C, le produit majoritaire est une poly(cétone-ester). Cet effet est confirmé en copolymérisation avec l'acrylonitrile.

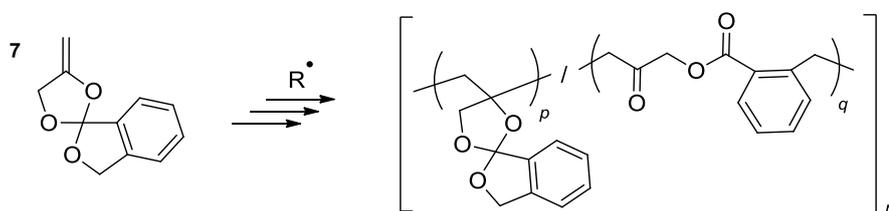
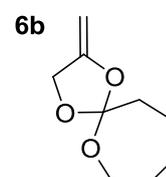


Figure 40: Polymérisation du spiro-ortho-ester cyclique **7** selon Choi en 1983 [95]

Reprenant ses propres travaux 3 ans plus tard, Bailey indique en 1985 qu'en réalité 90% des polymères obtenus avec le monomère **6** à 120°C sont constitués d'unités non ouvertes ($q=r=5\%$ sur la Figure 41)[56]. Ceci est valable aussi pour le monomère **6b** dont le 2nd cycle est à 7 chaînons [57].



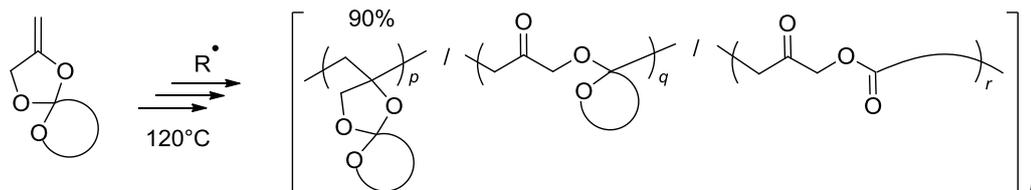


Figure 41: Polymérisation des SOEs selon Bailey en 1989

De la même manière, les travaux abordant la polymérisation radicalaire par double ouverture de cycle du monomère **8** [56],[57] sont corrigés 6 ans plus tard [96] pour ne présenter plus qu'une polymérisation de type vinylique.

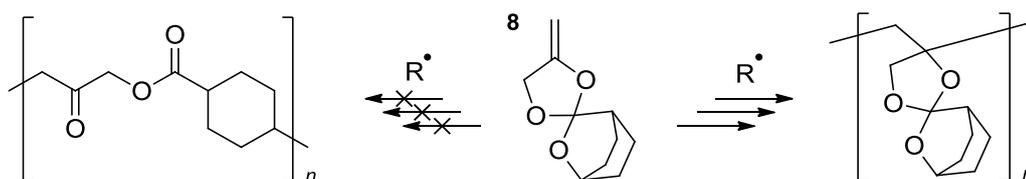


Figure 42: Polymérisation du monomère 8

Suite aux travaux sur les 4-méthylène-1,3-dioxolanes qui conduisent à la production de polycétones (cf partie suivante), le monomère **7** est étudié de nouveau par l'équipe de Pan et Bailey : Ils indiquent un mécanisme plus complexe (Figure 43) pour lequel la polymérisation par ouverture de cycle ne conduit pas à la production de poly(ester-cétone) mais à du polycétone par élimination de phthalolactone [97].

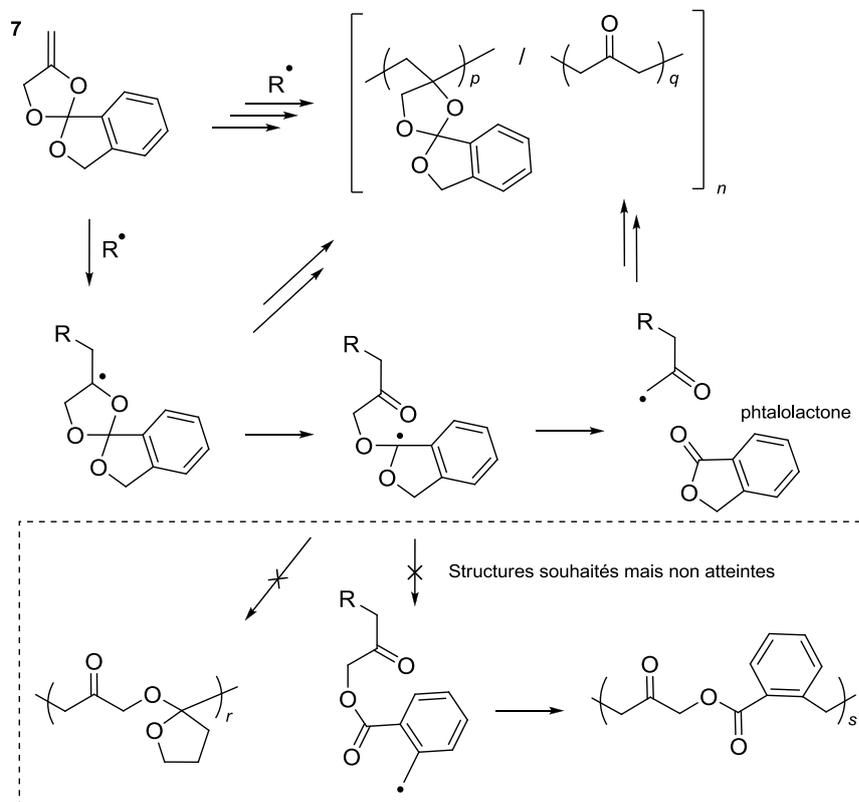
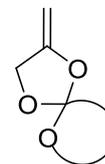


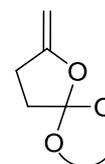
Figure 43: Mécanisme de polymérisation du SOE 7

Les proportions des différentes espèces ainsi que le rôle de la température ne sont pas établis. Les auteurs tentent également une estimation de la vitesse d'ouverture de cycle ; pour une vitesse de propagation globale de $2-8 \cdot 10^4 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ à 75°C , ils estiment une vitesse d'ouverture de cycle égale à $2-4,5 \cdot 10^4 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Enfin, la polymérisation de spiro-o-esters comportant le groupe exo-méthylène sur le cycle n'ayant qu'un oxygène (7-méthylène-spiro-orthoesters) permet également de synthétiser des copolymères complexes composés de motifs issus d'ouverture de cycle simple et d'autres issus de double ouverture de cycle [98, 99].



≠



L'effet de la dilution est aussi mis en évidence : à $60, 75$ ou 120°C , le monomère ayant un substituant méthyle est composé de 100% d'unité partiellement ouverte ($p=100\%$ sur la Figure 44) mais dès lors que du solvant est ajouté le degré de double ouverture augmente à 120°C pour atteindre plus de 50% ($p < q > 50\%$). L'effet d'un substituant volumineux est également démontré puisque le monomère comportant un substituant butyle polymérise à environ 50% par double ouverture de cycle quelle que soit la température.

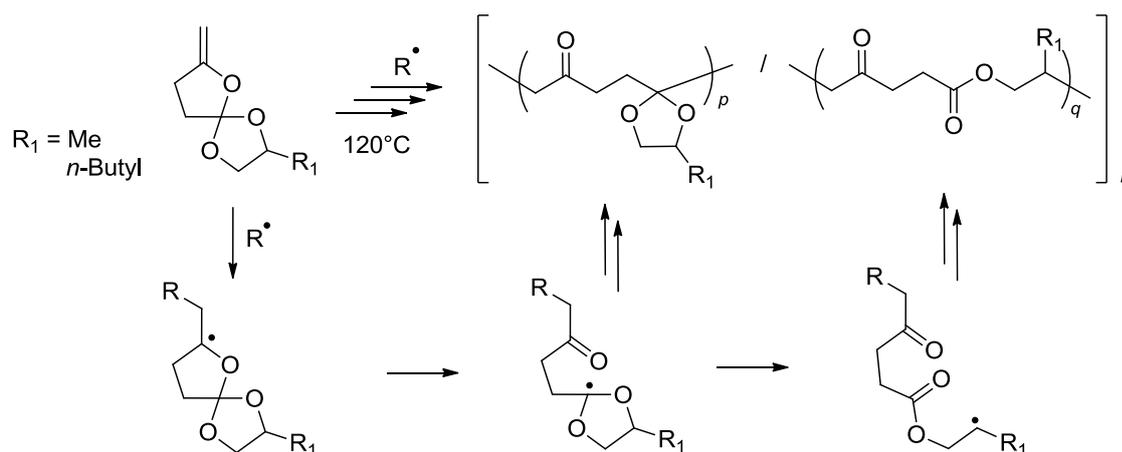


Figure 44: Mécanisme de polymérisation des 7-méthylène-spiororthoesters

II.3.3. VINYL ACETALS CYCLIQUES (4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE)

Dans les années 1960, Goodman travaille sur la polymérisation cationique de différents 4-méthylène-1,3-dioxolanes [100] et cite un brevet américain de 1947 indiquant que ces monomères sont essentiellement indifférents aux amorceurs radicalaires en homopolymérisation mais néanmoins copolymérisent par voie radicalaire avec différents monomères vinyliques.

C'est d'après cette information que Fukuda entreprend en 1982 la copolymérisation de ce type de monomères avec l'anhydride maléique [101]. Il observe une copolymérisation spontanée qui s'effectue via un complexe par transfert de charge (CTC) entre l'anhydride maléique fortement accepteur d'électrons et les acétals donneurs d'électrons. Le résultat est un copolymère alterné mais sans ouverture des cycles dioxolanes.

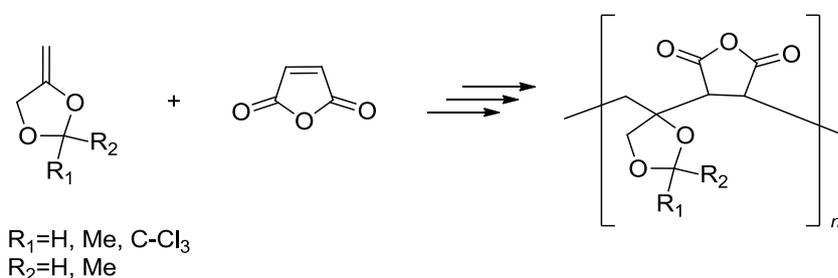
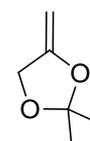
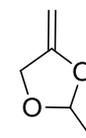
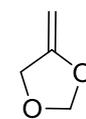


Figure 45: Copolymérisation par CTC des 4-méthylène-1,3-dioxolanes avec l'anhydride maléique

Ce type de mécanisme est confirmé par Pan en 1987 qui étudie la copolymérisation du monomère **13** (page suivante) avec l'acrylonitrile (AN), le méthacrylate de méthyle (MMA) et le styrène. Alors que la copolymérisation n'est pas possible avec le styrène, elle s'effectue spontanément avec le MMA ou l'AN en réalisant un faible complexe par transfert de charge [102], sans pour autant aller jusqu'à obtenir un copolymère alterné. Dans tous les cas, le monomère est inséré sans ouverture du cycle.

Pan porte également son intérêt sur l'homopolymérisation radicalaire du monomère **13** (page suivante). Les polymères obtenus sont de faibles masses molaires (<2000 g.mol⁻¹) et leur structure est assez complexe. En effet, une étude poussée permet de proposer un mécanisme de polymérisation résultant en 3 types d'unités répétitives [103] : des motifs cycliques introduits par polymérisation vinylique, des motifs poly(cétone-ester) obtenus par ouverture de cycle ainsi que des polycétone formés par bêta-scission puis élimination d'une molécule de benzaldéhyde (Figure 46). L'effet de la température et du solvant favorisent tous deux l'ouverture de cycle mais également l'élimination (Tableau 3).



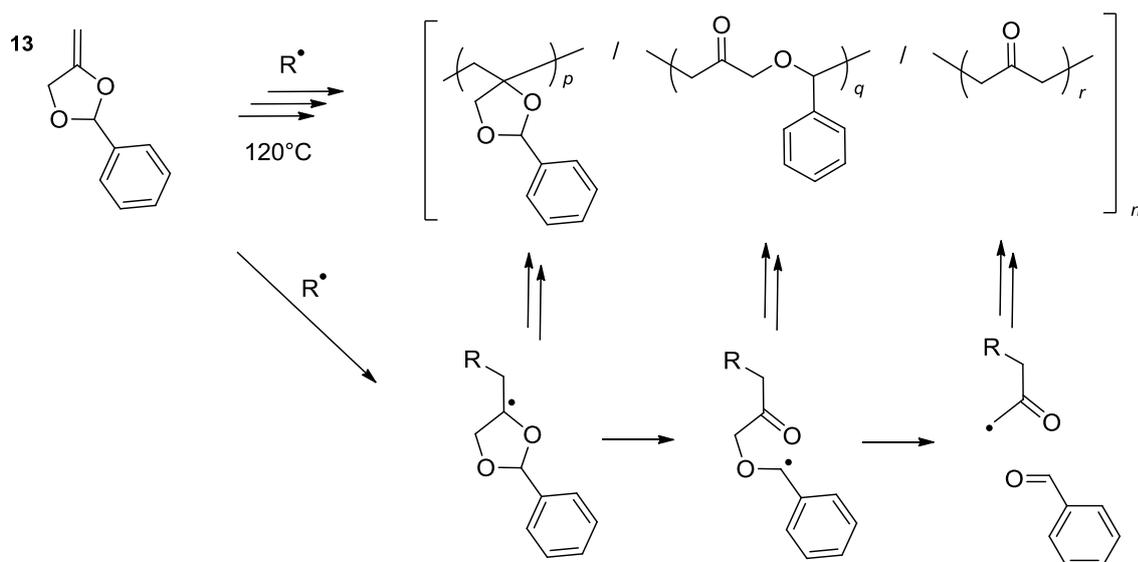


Figure 46: Mécanisme de polymérisation du 4-méthylène-2-phényl-1,3-dioxolane (**13**)

Ce résultat par voie thermique est confirmé quelques années plus tard par Cho. Celui-ci parvient également à obtenir uniquement le poly(cétone-ether) par ouverture du cycle **13** à basse température en photopolymérisation radicalaire en présence de 2-méthoxy-2-phenylacétophénone (BME) utilisé en tant qu'amorceur [104]. Les masses obtenues sont correctes ($M_p = 5000\text{-}11\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le chauffage est visiblement moins intéressant puisqu'il active les radicaux intermédiaires, ce qui donne un mélange de structures.

Tableau 3: Résultats de polymérisation de 4-méthylène-2-phényl-1,3-dioxolanes

Monomère	Amorceur, Température ($^\circ\text{C}$)	Solvant	% des différentes unités dans le polymère			Référence
			<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	
	DTBP, 120	-	27	47	26	
	DTBP, 120	1:1 vol.	14	52	36	
	DTBP, 120	1:3 vol.	14	36	51	[103]
	BPO, 80	-	47	40	13	
	AIBN, 65	-	25	63	12	
	BME 25-50	-	0	100	0	[104]
	BME 80	-	<10	80	<20	[104]
	AIBN 65	-	30	70	0	
	AIBN 65	5ml/g	0	60	40	
	BPO 85	5	0	40	60	[105]
	DTBP 125	1	0	40	60	
DTBP 125	5	0	20	80		

Gong et son équipe présentent le même genre de résultats par voie thermique sur un monomère dérivé. En rajoutant un substituant méthoxy sur le carbone acétal portant le phényle (Tableau 3), la polymérisation de ce monomère montre le même effet de la température et de l'ajout de solvant, favorisant alors l'élimination de benzoate de méthyle ($r=40-80\%$) [105].

Plus récemment, Morariu a présenté une structure polymérique sensiblement différente avec un monomère dérivé du **13**, comportant un chlore en position ortho du cycle aromatique, **14** [106]. Dans ce cas, l'analyse RMN indique que la structure majoritaire correspond à une bêta-scission du côté non stabilisé par le cycle aromatique pour donner une fonction exo-méthylène et propager par un radical alcoyle (Figure 47 et Tableau 4). Une tentative d'explication théorique par le calcul des énergies des différents radicaux en jeu ainsi que des interactions orbitales est proposée [107]. La photopolymérisation permet là aussi d'augmenter la quantité d'unités issues d'ouverture de cycle.

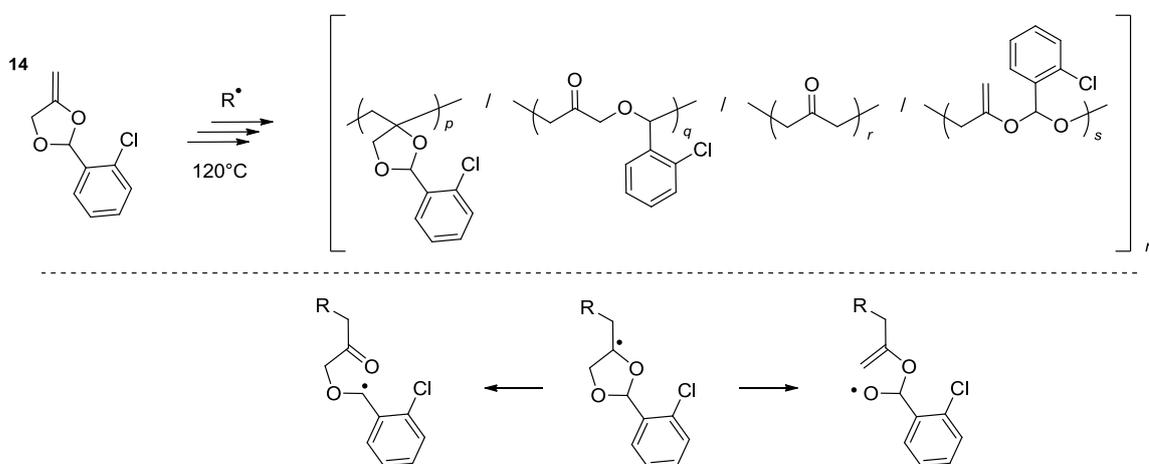


Figure 47: Polymérisation du 2-(2-chlorophényl)-4-méthylène-1,3-dioxolane

Tableau 4: Résultats de polymérisation thermique et photochimique du 2-(2-chlorophényl)-4-méthylène-1,3-dioxolane

Amorceur, Temperature (°C)	Solvant	% des différentes unités dans le polymère				Reference
		<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	
AIBN, 70°C	-	<15	20	<5	60	[106]
BME, 50°C	-	0	45	0	55	

En 1987, Endo et Hiraguri [108] présentent la polymérisation d'un monomère dérivé comportant 2 phényle **15**. Celle-ci permet d'ouvrir une nouvelle voie à la synthèse de polycétone sans autre réaction secondaire. En effet, le radical ouvert étant très stabilisé par les deux cycles aromatiques il ne peut propager. De plus, la formation de polycétone accompagnée de l'élimination de benzophénone est très favorable thermodynamiquement à la synthèse exclusive de polycétone à 120°C en solution.

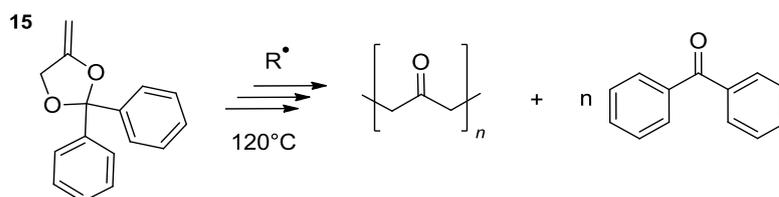


Figure 48: Polymérisation du 4-méthylène-2,2-diphényl-1,3-dioxolane

L'étude est également menée à plus basse température (60°C) et en masse. Il est alors obtenu un polycétone comportant jusqu'à 18% de motifs issus de la polymérisation vinylique ; mais toujours sans aucun motif issu de la simple ouverture de cycle [109]. D'autre part, l'ajout d'un méthyle en alpha de l'exométhylène permet d'obtenir un polycétone avec des méthyles pendant qui lui confère une meilleure solubilité dans les solvants organiques conventionnels [110].

De nombreuses publications ont ensuite eu pour objet cette intéressante synthèse de polycétone. En faisant varier les substituants portés par le carbone acétal avec différents groupes alkyles (Figure 49), les proportions de polycétone en compétition avec la polymérisation directe varient entre 50 et 100% [111, 112]. Le fait d'ajouter divers substituants polaires en position *para* des cycles aromatiques n'apporte rien de plus [113].

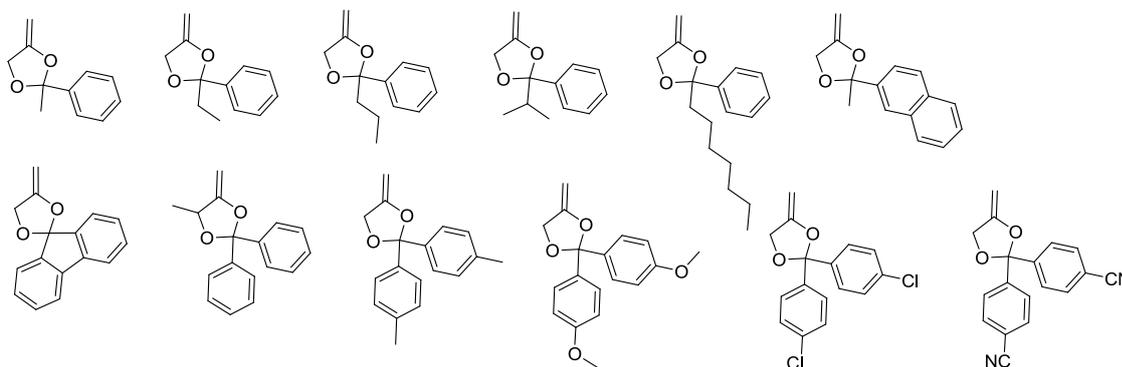


Figure 49: Monomères polymérisés pour optimiser la synthèse de polycétones

Plus récemment, des études ont montré l'intérêt de ce mécanisme particulier, en copolymérisation avec des dérivés du styrène, pour former des copolymères photodégradables grâce aux fonctions cétones introduites dans la chaîne. Un copolymère de 17000 g.mol⁻¹ de poly(4-hydroxystyrène-cétone) contenant 20% de motifs cétones peut être réduit à 5000 g.mol⁻¹ après photolyse [114, 115].

En 1998, l'équipe de Klemm s'attache à l'étude de monomères similaires à 7 chaînons **16**, **17**. Les résultats indiquent que la polymérisation radicalaire à 60 ou 90°C procède exclusivement par ouverture de cycle mais là aussi avec une certaine quantité de polycétone issue de l'élimination d'aldéhydes (Figure 50, q=9-16% pour **16** et 23-30% pour **17**) [116].

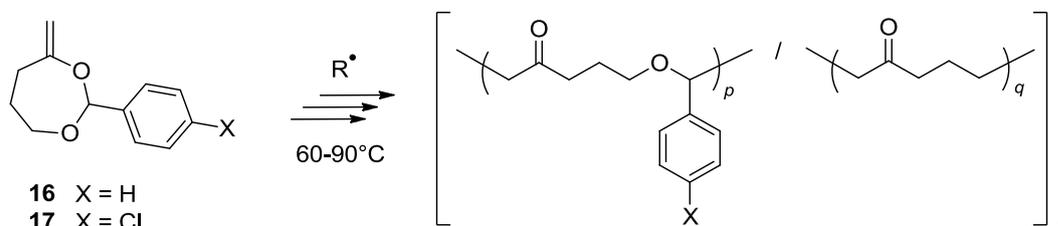


Figure 50 : Polymérisation de 4-méthylène-2-phényl-1,3-dioxepanes

II.3.4. ALPHA-OXYACRYLATES CYCLIQUES

La réactivité des acétals en copolymérisation avec des monomères vinyliques étant jugée assez faible, Bailey reprend des travaux de synthèse antérieurs [117] et présente en 1987 [118] la polymérisation de divers acrylates cycliques. Il indique obtenir des copolymères comportant deux types de motifs constitutifs (Figure 51), et que la polymérisation radicalaire par ouverture de cycle est aisée à haute température (140°C) ainsi qu'en solution pour les monomères **18** et **19**. Néanmoins aucune partie expérimentale ne décrit précisément les copolymères obtenus [119].

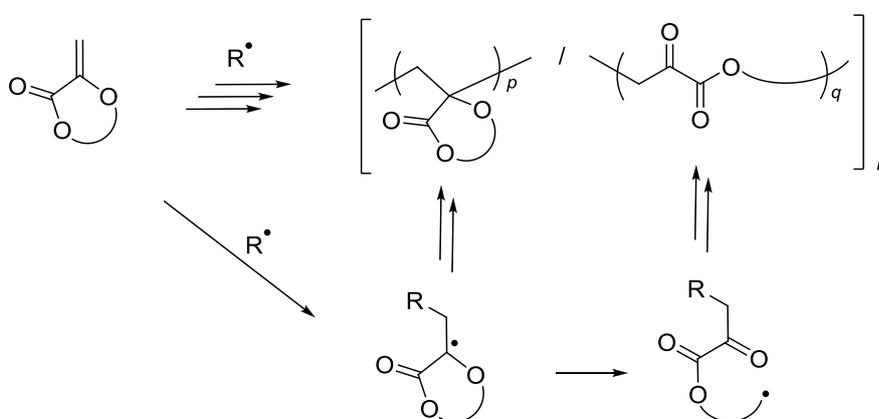
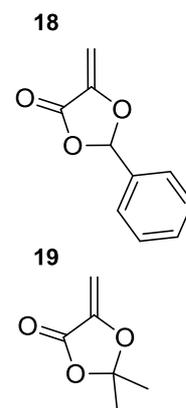


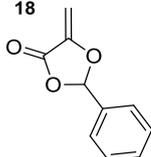
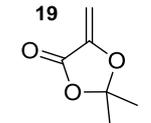
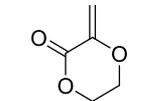
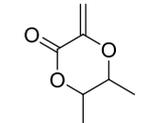
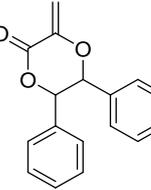
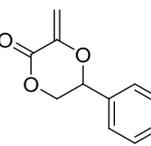
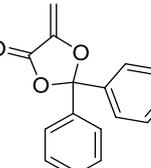
Figure 51: Mécanisme de polymérisation des Alpha-Oxyacrylates Cycliques

L'année suivante, une revue sur la R-ROP publiée par Bailey lui-même reprend ces travaux sans pour autant préciser ni commenter aucune analyse de polymère. Les résultats présentés sont alors beaucoup moins intéressants en termes d'ouverture de cycle [57] comme l'indique l'analyse des données du tableau 5.

La polymérisation des monomères **18** et **19** est reprise en 1992 par Feng [120] qui indique des résultats plutôt similaires à la première publication de Bailey : en masse, ces monomères polymérisent par ouverture de cycle respectivement pour environ 80 et 50% des monomères **18** et **19**. Pour ce dernier, la mise en solution (0,8mol/L) permet de monter ce pourcentage à 80% également.

En 1995, Zeuner présente la polymérisation de dérivés du monomère **18** substitués par différents groupes en position *para* du cycle aromatique (Figure 52). D'après les auteurs, les différents monomères synthétisés polymérisent entièrement par ouverture de cycle à 60°C en masse. De plus, les deux monomères **20** et **21** réticulent. Malheureusement, aucune partie expérimentale ne vient appuyer ces résultats [121].

Tableau 5: Résultats de polymérisation des Alpha-Oxyacrylates Cycliques

Monomère	Température polym. (°C), solvant	% d'ouverture de cycle suivant la référence	
		Bailey, 1988 [119]	Bailey, 1989 [57]
	120, bulk	20%	"Almost entirely non ROP"
	140, tBuBZ	"essentially quantitative"	"Limited amount (10%)"
	120, bulk	50%	15%
	140, tBuBZ	"Nearly 100%"	50%
	BPO, 80°C, benzène	20%	20%
	BPO, 80°C, benzène	50%	30%
	BPO, 80°C, benzène	100%	100%
	DTBP, 120°C, t-BuBz	[122] "nearly 100%"	
	120, bulk	[59] 70%	
	140, tBuBZ	100%	

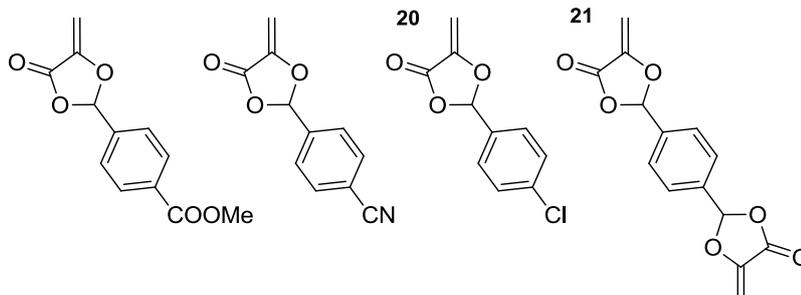


Figure 52: Monomères Alpha-Oxyacrylates Cycliques polymérisés par Zeuner

II.3.5. ETHERS DE VINYLE CYCLIQUES

Vu les résultats intéressants obtenus avec les acétals cycliques de cétènes, Bailey continue à explorer ce thème en étudiant les monomères analogues avec un seul oxygène : les éthers de vinyle cycliques qui devraient permettre d'obtenir des polycétones potentiellement photodégradables d'après le mécanisme suivant.

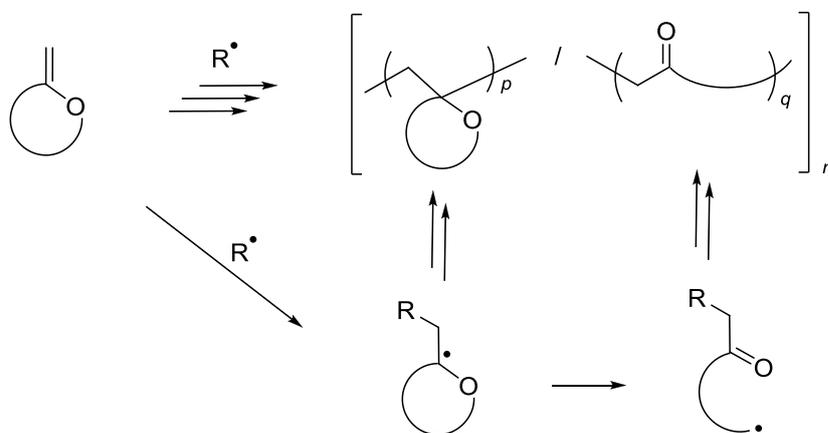
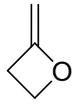
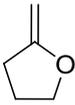
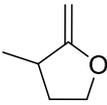
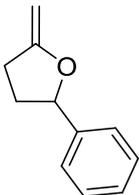
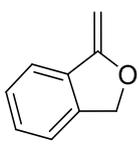
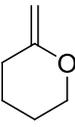


Figure 53: Mécanisme de polymérisation des éthers de vinyle cycliques

La polymérisation de ces monomères par voie radicalaire présente une moins forte proportion d'ouverture de cycle que dans le cas des acétals cycliques de cétènes, ce qui –d'après les auteurs– présente l'intérêt de pouvoir mieux observer et comprendre les effets stériques ainsi que les effets de substituants stabilisant les radicaux [56].

D'après les résultats présentés dans le tableau 6, on peut voir un fort effet de la stabilisation du radical ouvert par le cycle aromatique sur le monomère **22**, qui permet une plus grande proportion d'ouverture de cycle. L'effet contraire est obtenu si le cycle aromatique stabilise également le radical intermédiaire, comme dans le cas du monomère **23**. Enfin, une plus grande tension de cycle est favorable à plus d'ouverture de cycle comme cela est visible dans le cas du cycle à 4 chaînons **24**, même si l'encombrement stérique également moindre au niveau de l'addition peut avoir un rôle [123].

Tableau 6: Résultats de la polymérisation de divers éthers de vinyle cycliques

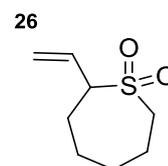
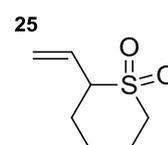
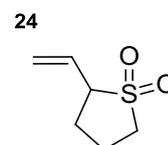
Numéro	Monomère	Conditions de polymérisation	Ouverture de cycle (% q)	Référence
24		DTBP, 120°C, solution	40	[123]
		DTBP, 120°C	5	[56, 124]
		DTBP, 120°C	15-20	[56, 124]
22		DTBP, 120°C, benzene	70	[56, 124]
		DTBP, 120°C	50	
23		DTBP, 120°C	0	[56, 124]
		DTBP, 120°C	4-8	[56, 124]

II.3.6. MONOMERES SOUFRES

II.3.6.1. VINYLSULFONES CYCLIQUES

En 1986, Cho développe une nouvelle famille de monomères : les vinylsulfones cycliques [125] qui permettent d'obtenir des polyalkylènes sulfones par ouverture de cycle et propagation du radical alkylsulfonyle correspondant (Figure 54). La polymérisation du monomère **24** avec de l'AIBN à 60°C est effectuée jusqu'à haute conversion en 20h et donne un produit uniquement soluble dans l'acide sulfurique concentré ou l'acide trifluoroacétique. La structure du polymère obtenu provient clairement de l'ouverture de cycle [126, 127].

En revanche, l'équivalent cyclique à 6 chaînons **25** est plus réticent à polymériser puisque le meilleur résultat correspond à 60% de conversion du monomère, obtenus à 80°C avec du BPO pendant 12h. De plus, l'ouverture de cycle n'est réalisée qu'à environ 40% [126].



Le monomère **26** polymérise lui aussi partiellement par ouverture de cycle (85%) mais avec autant de facilité que le monomère **24** [128].

Afin d'améliorer la quantité d'ouverture de cycle ainsi que la réactivité du cycle à 6 chaînons, le monomère **27** est synthétisé puis polymérisé : les résultats sont très bons puisque 100% d'ouverture ainsi qu'une bonne conversion à 80°C sont obtenus [129].

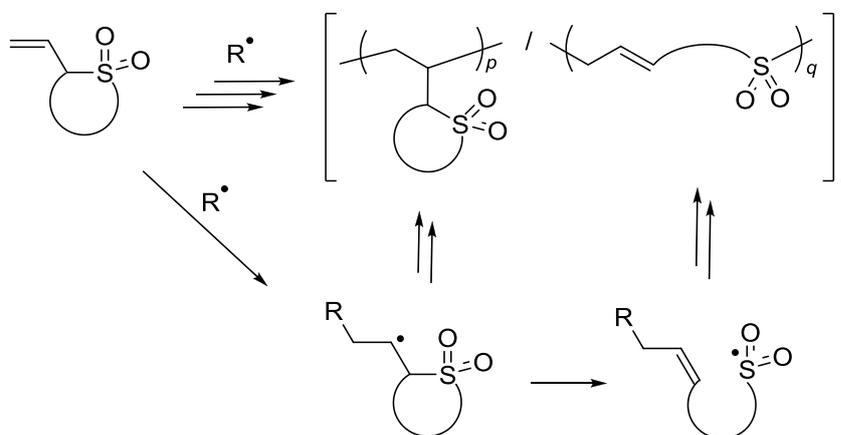
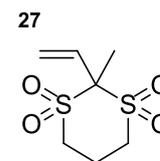


Figure 54 : Mécanisme de polymérisation des Vinyldisulfones Cycliques

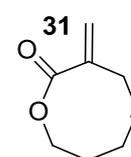
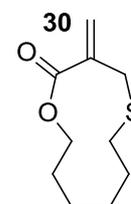
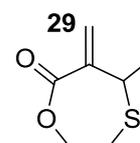
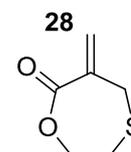
II.3.6.2. METHACRYLATES DE THIOETHER CYCLIQUES (SULFIDE CYCLIC METHACRYLATE)

En 1994, l'équipe de Rizzardo étudiant des agents de transferts d'addition-fragmentation développe une nouvelle classe de monomères cycliques soufrés [130]. Les monomères **28-30** sont relativement stables et ont une bonne solubilité dans les solvants organiques et monomères vinyliques usuels.

Grâce à la réactivité particulière des sulfures allyliques, c'est-à-dire la rupture aisée de la liaison C-S, la bêta-scission est favorisée pour donner une double liaison carbone-carbone et un radical propageant thiyle. Il en résulte que la polymérisation de ces monomères s'effectue exclusivement par ouverture de cycle (Figure 55).

De plus, leur réactivité est forte en homopolymérisation (80% de conversion en environ 3h à 70°C) comme en copolymérisation (insertion quantitative avec le MMA) ; mais de la réticulation apparaît pour le monomère **28** (et probablement **31**) en homopolymérisation à partir de 20% de conversion. Ceci ne survient pas avec le monomère **29** car la double liaison générée sur la chaîne est « protégée » stériquement de l'addition radicalaire par le substituant méthyle.

La copolymérisation avec le styrène est également réalisable mais la dégradation chimique n'est pas à la hauteur des espérances [131]. Une étude plus poussée en termes de mécanisme a permis de montrer une légère différence de réactivité en fonction de la taille de cycle [132] : les cycles plus larges ont une moins forte tendance à réticuler, de ce fait leur vitesse de polymérisation est légèrement plus forte. En effet, la réticulation



s'effectue par addition sur les doubles liaisons portées par le polymère. les radicaux propageants sont alors tertiaires, donc moins réactifs que les radicaux thiyles primaires.

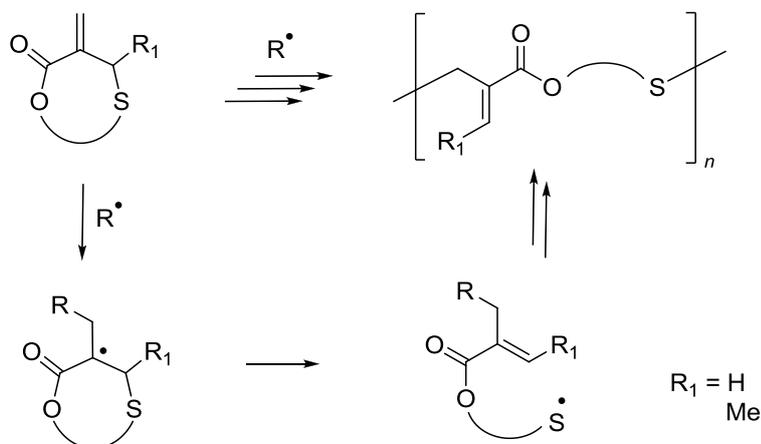


Figure 55: Mécanisme de polymérisation des méthacrylates de thioéther cycliques

Ce travail a ensuite été repris par l'équipe de Hawker [133] qui réalise la synthèse de cycles plus larges contenant des fonctions ester, thioester et disulfure (Figure 56). Ceci permet alors d'intégrer ces mêmes fonctions dans le squelette carboné en copolymérisation avec des monomères méthacryliques et ainsi conférer différentes voies de dégradations possibles au copolymère final : dégradation en milieu basique, par réduction des ponts disulfures (hydrazine ou tributylphosphine) ou dégradation des thioesters (thiométhoxide de sodium).

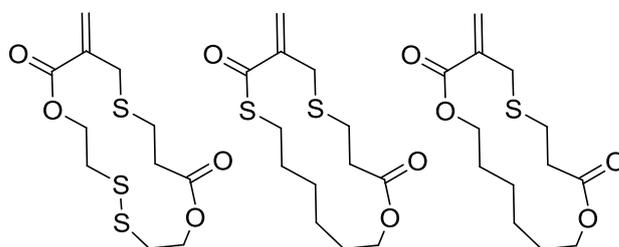
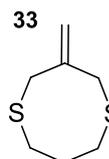
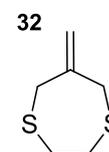


Figure 56: Monomères polymérisés par Paulusse

II.3.6.3. SULFURES ALLYLIQUES CYCLIQUES (CYCLIC ALLYLIC SULFIDES)

La même équipe australienne présente en 1996 la polymérisation radicalaire exclusivement par ouverture de cycle des monomères **32** et **33** [134] (Figure 57). A 70°C, en solution ou en masse Les réactions sont très rapides jusqu'à consommation totale des monomères et permettent d'obtenir des polymères de hautes masses molaires (>500 000 g.mol⁻¹) insolubles dans leur monomère ni dans la majorité des solvants usuels (sauf la pyridine à 90°C). Les radicaux thiyles additionnent facilement sur les monomères sans réaction secondaire d'arrachement d'hydrogène ce qui donne des polymères très bien définis et fortement cristallins.



Plusieurs articles ont par la suite confirmé ces résultats par l'étude d'autres monomères substitués afin de diminuer la cristallinité des polymères [135]. Les cycles à 8 chaînons peuvent être également polymérisés à plus

haute conversion que les cycles à 7, tandis que le cycle à 6 chaînons **34** n'est pas polymérisable [136]. D'autres part, il est possible d'avoir un retrait de volume de polymérisation minime allant jusqu'à seulement 1,5%.

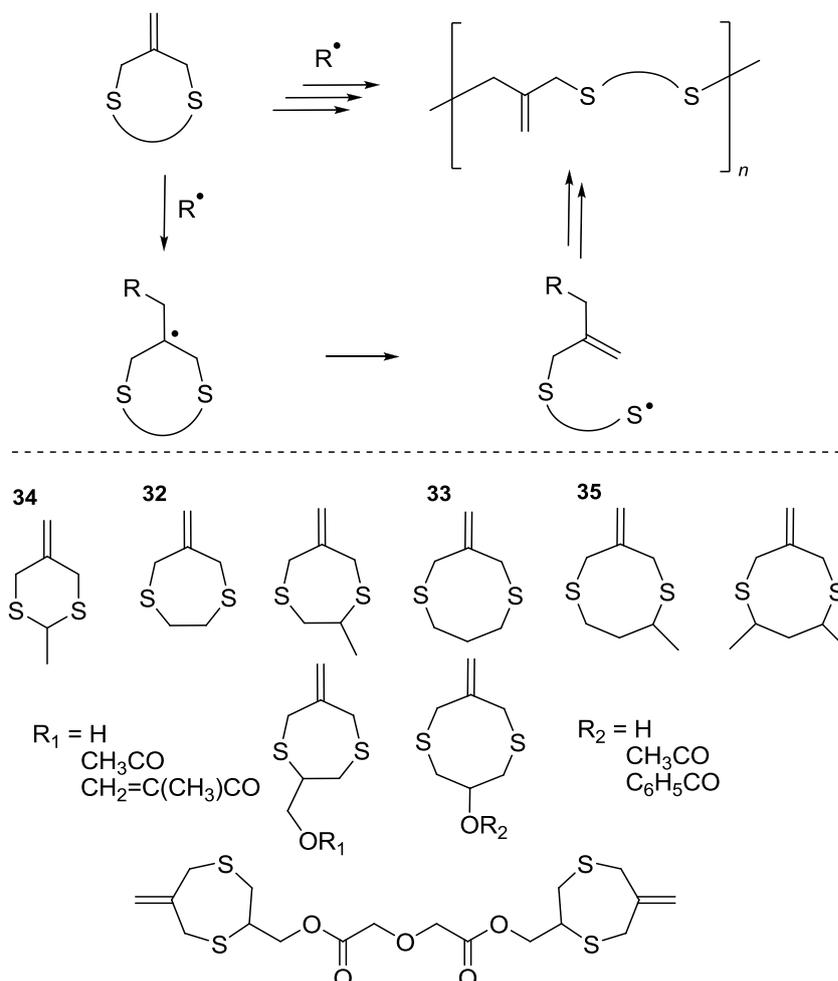


Figure 57: Mécanisme de polymérisation et monomères Sulfures Allyliques Cycliques

Enfin, d'autres études se sont intéressées particulièrement au monomère **35** afin d'étudier les cinétiques de polymérisation, mais aussi les réactions de transfert au monomère [137] ou au polymère [138]. Ces réactions non souhaitées sont présentes durant la polymérisation et limitent l'obtention de hautes masses molaires à haute conversion.

Il a également été montré un comportement singulier en copolymérisation avec les monomères vinyliques usuels. En effet, des réactions de dépropagation croisées ont lieu. Il en résulte une forte incorporation de ces monomères soufrés dans le copolymère final avec la présence de blocs d'homo-polymères de **35** même à basse conversion [139].

II.3.7. MONOMERES S'OUVRANT PAR AROMATISATION

En reprenant les principes énoncés par Errede, quelques études se sont intéressées à la formation de cycles aromatiques pour favoriser l'ouverture de cycle (Figure 58). Voici quelques exemples proposés par Bailey [119] (Tableau 7). Avec l'augmentation de la température et de la dilution, le monomère **36** polymérise quasi-exclusivement par ouverture de cycle, et l'ajout d'un cycle aromatique stabilisant le radical propageant (monomère **37**) permet également de déplacer le mécanisme dans le même sens.

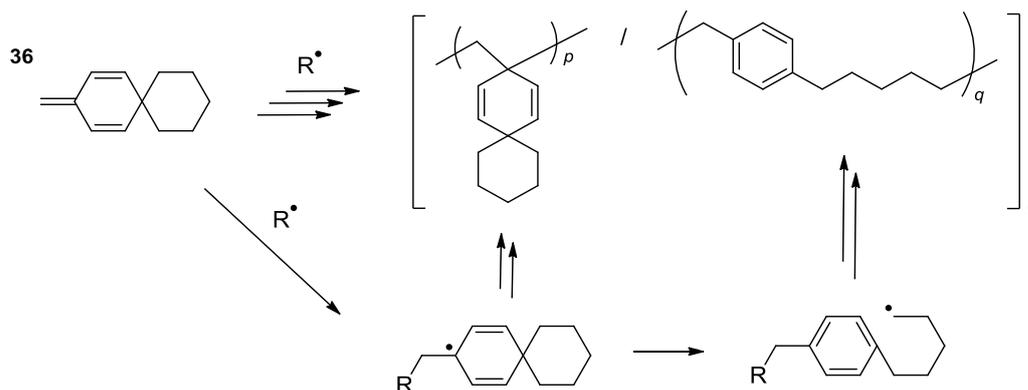


Figure 58: Mécanisme de polymérisation du 3-méthylènespiro[5.5]undéca-1,4-diène

Tableau 7: Résultats de polymérisation de monomères fragmentant par aromatisation

Monomère	Amorceur, Température polym. (°C)	% d'ouverture de cycle
36 	BPO, 85	43
	BPO, 100	61-70
	DTBP, 130	79-98
37 	BPO, 100	>95

Un autre exemple typique est le monomère **38** qui nécessite d'être stabilisé par de la triéthylènediamine en raison de sa forte réactivité. Une fois en présence d'amorceur radicalaire il y a addition, réarrangement puis ouverture du cyclopropane menant à la formation exclusive d'antracène dans la chaîne polymère (Figure 59). En conséquence, le polymère obtient de bonnes propriétés de stabilité thermique [125, 140, 141].

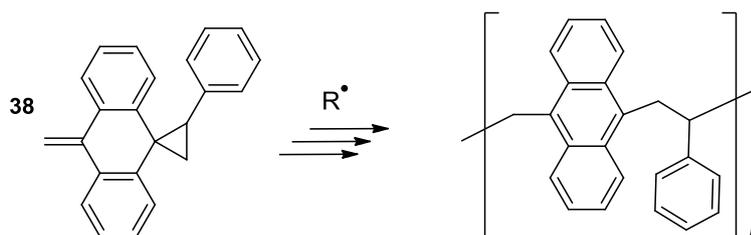


Figure 59: Polymérisation du 10-méthylène-2'-phényl-10H-spiro[anthracène-9,1'-cyclopropane]

Enfin, la polymérisation du monomère di-fonctionnel **39** à 130°C avec du DTBP passe par une complète aromatisation qui conduit à la formation d'un poly(cétone-éther) aromatique [119].

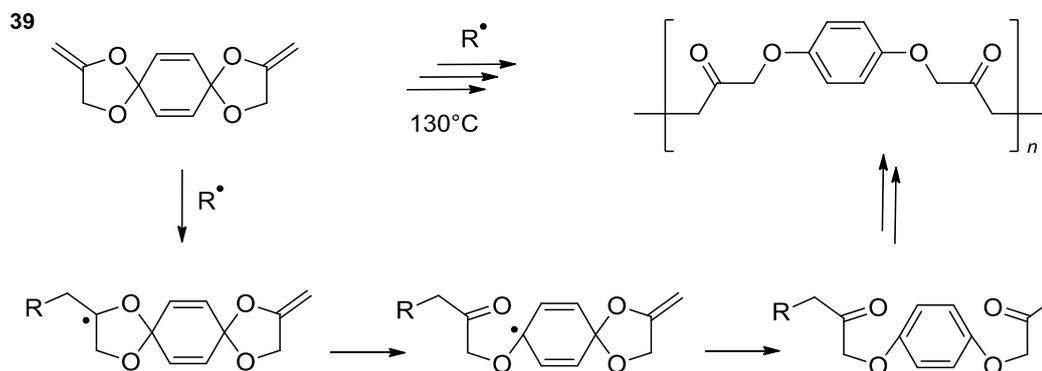


Figure 60: Mécanisme de polymérisation du monomère 39

II.3.8. AUTRES HETEROCYCLES

II.3.8.1. VINYLOXIRANES

En 1983, Cho s'intéresse à la polymérisation radicalaire des vinyloxiranes et montre que l'introduction d'un simple cycle aromatique change le mode de polymérisation. En effet, la polymérisation radicalaire du monoxyde de butadiène **40** passe par l'ouverture de la liaison C-O puis la propagation par un radical alkoxy, ce qui ne permet pas de produire des polymères de hautes masses molaires ni d'obtenir de hautes conversions [142]. La particularité des phénylvinyloxiranes **41** est de polymériser par rupture de la liaison C-C qui produit un radical stabilisé par le cycle aromatique pour former un polyéther insaturé. A 60-75°C, quasiment aucun polymère n'est obtenu, mais à 120°C la polymérisation permet d'obtenir de fortes conversions avec également des parties insolubles [143].

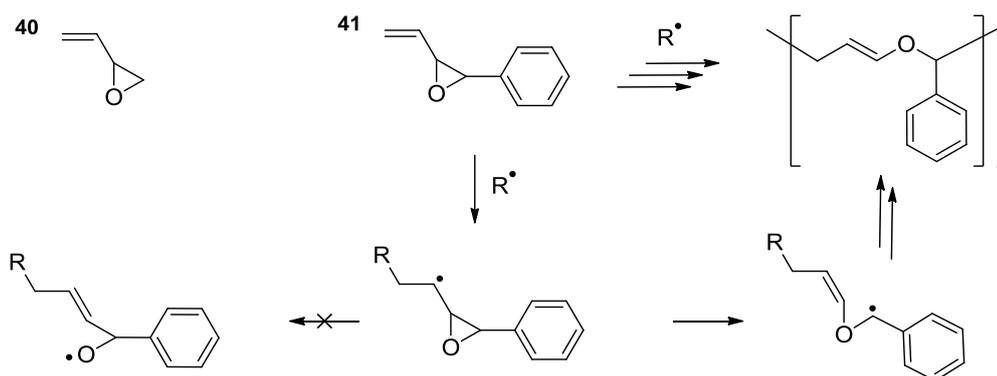
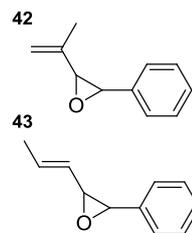


Figure 61: Mécanisme de polymérisation des phénylvinyloxiranes

La copolymérisation avec l'éthylène est possible à 120-155°C sous pression de 900 kg/cm². L'ajout de 1-3% de phénylvinyloxirane **41** dans le milieu aboutit à une insertion de ce monomère en proportion supérieure dans le copolymère final. En revanche, les doubles liaisons le long de la chaîne disparaissent au profit de branchement et/ou réticulation [144].

Afin d'éviter que les doubles liaisons insérées le long de la chaîne soient attaquées par les radicaux et conduisent à de la réticulation, Endo montre que l'ajout d'un méthyle sur le carbone alpha de la fonction vinyloxy (**42**) permet d'obtenir le même résultat en évitant la réticulation par l'encombrement de l'insaturation formée. En revanche, l'ajout du méthyle en position bêta (**43**) inhibe directement la polymérisation [145].



Divers substituants ont également été ajoutés sur le cycle aromatique par l'équipe de Endo [146] (Figure 62). Dans chaque cas le mécanisme de polymérisation est le même et permet d'obtenir à 130°C des masses molaires de 1500-4000 g.mol⁻¹ avec des conversions convenables (30-75%). L'utilisation du monomère **44** permet d'obtenir un polymère complètement réticulé.

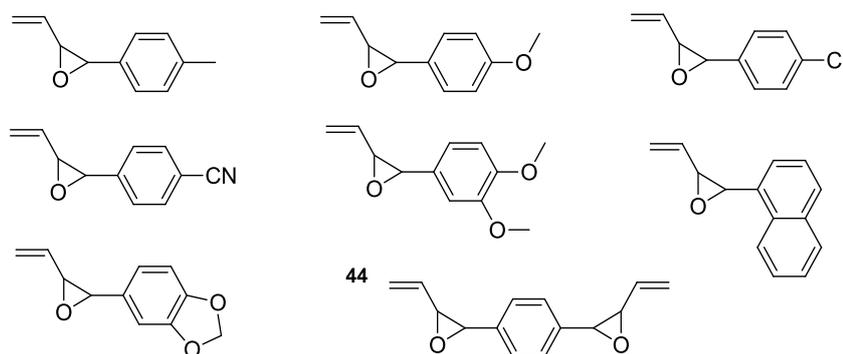


Figure 62: Différents monomères de type phenyl vinyl oxirane polymérisés

II.3.8.2. HETEROCYCLES NE PERMETTANT PAS LA R-ROP

Comme nous avons pu le voir, de nombreux monomères sont aptes à polymériser par ouverture de cycle radicalaire dont beaucoup d'hétérocycles. Ce n'est cependant pas le cas de tous les hétérocycles comportant une fonction exo-méthylène, notamment lorsque sa position ne permet pas d'isomérisation conduisant à une ouverture de cycle [59].

A titre d'exemple, on peut citer diverses lactame α -méthylénique (**45**) [147, 148], des carbonates exo-méthylène cycliques (**46**) [149, 150] ainsi que des lactones α -méthyléniques (**47**) [151, 152] (Figure 63).

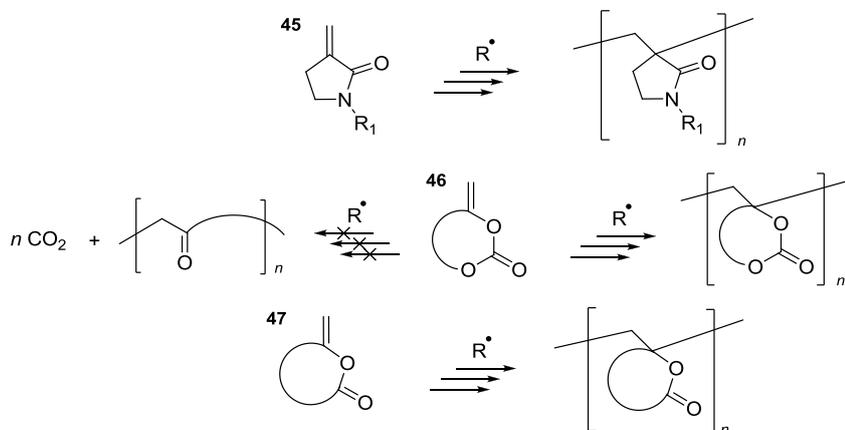
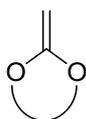


Figure 63: Monomères de type exo-méthylène cycliques ne pouvant pas polymériser par ouverture de cycle

III. ACETALS CYCLIQUES DE CETENES



Parmi les monomères pouvant polymériser par ouverture de cycle radicalaire, la majorité donne des polymères de structures chimiques complexes et présentant plusieurs fonctions différentes. En revanche, les acétals cycliques de cétènes permettent dans certains cas d'obtenir exclusivement des polyesters aliphatiques dont nous avons vu l'intérêt précédemment. De plus, leur synthèse est relativement aisée comparativement aux monomères présentés jusqu'alors. C'est pourquoi de nombreux travaux ont été consacrés exclusivement à cette famille de monomères.

III.1. SYNTHÈSE DES CKA

La méthode de synthèse des acétals cycliques de cétènes généralement utilisée dans les études portant sur ces monomères est basée sur la voie de synthèse proposée par Mc Elvain en 1948 [84] (Figure 64). Elle consiste tout d'abord en la réalisation du cycle par transacétalisation à partir de chloroacétal de diméthyle et d'un diol en présence de catalyseur acide. Cette étape est une réaction équilibrée qui nécessite l'élimination de méthanol pour avancer jusqu'à l'obtention du chlorométhyl-acétal cyclique. L'usage de chloroacétal de diéthyle est également possible, le produit secondaire de condensation est alors de l'éthanol.

La dernière étape consiste à former la fonction exo-méthylène par élimination de HCl en présence d'une base forte. Les bases les plus utilisées sont la potasse ou le *ter*-butanolate de potassium. Pour faciliter la réaction de déshydrohalogénéation, un atome de brome est souvent préféré, mais le produit de départ est plus cher que son homologue chloré. A cause de la forte sensibilité cationique des monomères CKA, ceux-ci sont exclusivement purifiés par distillation sous pression réduite.

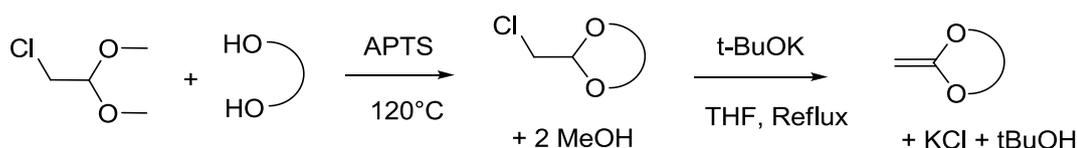


Figure 64 : Schéma classique de synthèse des CKA

Cette méthode plutôt fiable permet de synthétiser une grande variété de CKA en changeant uniquement la structure du diol utilisé. C'est cette voie de synthèse qui a été également utilisée pour les travaux présentés dans ce manuscrit.

Néanmoins, d'autres possibilités ont été reportées dans la littérature ou sont potentiellement envisageables. Les premiers travaux de Mc Elvain (1942) pour réaliser la formation des acétals de cétènes se font par pyrolyse d'orthoesters à haute température (Figure 65a) [153]. En se basant toujours sur les orthoesters, Mc Elvain propose en 1953 la synthèse de CKA possédant une fonction exo-méthylène encombrée par déalcoolation (Figure 65b) [85]. Ces conditions de synthèses sont relativement violentes et permettent d'obtenir le produit recherché avec des rendements très faibles (30%).

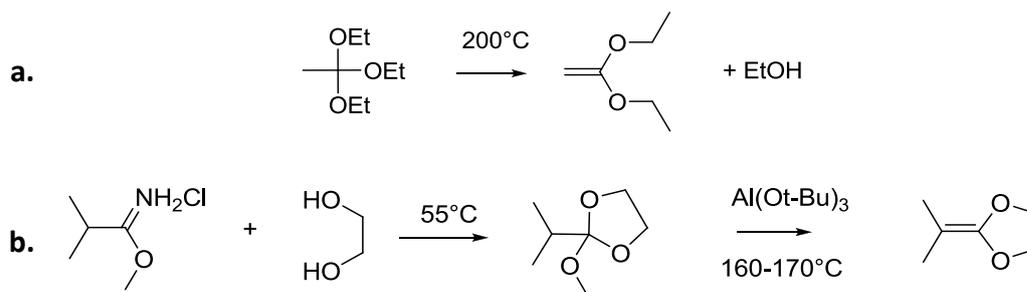


Figure 65: Synthèses d'acétals cétènes par Mc Elvain

Plus récemment (1993), L'équipe d'Argade propose une nouvelle voie de synthèse de CKA et réalise le monomère à 5 chaînons à partir d'acétonitrile et d'éthylène glycol. La synthèse se fait en plusieurs jours mais ne nécessite pas de purification intermédiaire (Figure 66) [154] :

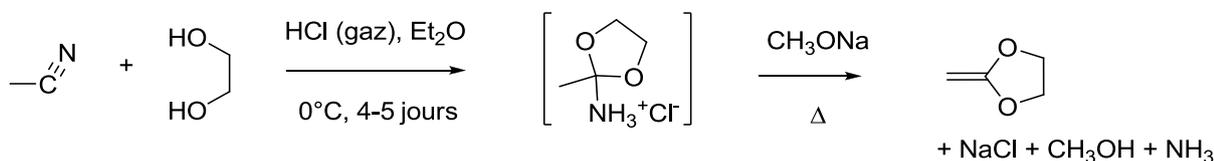


Figure 66 : Voie de synthèse de CKA par Argade

Petasis propose en 1995 une amélioration de l'oléfination de Tebbe, et l'applique à diverses fonctions carbonyles. Ainsi, à partir de carbonate cyclique, il démontre la possibilité de réaliser des CKA en petite quantité avec de très bons rendements par l'utilisation de diméthyltitanocène (Figure 67) [155] :

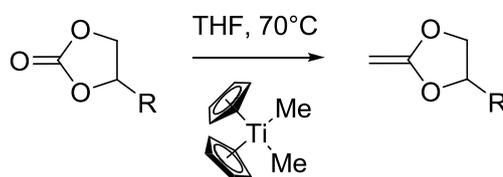


Figure 67: Synthèse de CKA avec le "réactif de Petasis"

Enfin, la dernière voie de synthèse des CKA proposée par l'équipe de Crivello remonte à 1996. La cyclisation est réalisée à partir d'acroléine ou de méthacroléine, et, grâce à un réarrangement de la double liaison le produit obtenu est un CKA dont la double liaison est là aussi encombrée [156].

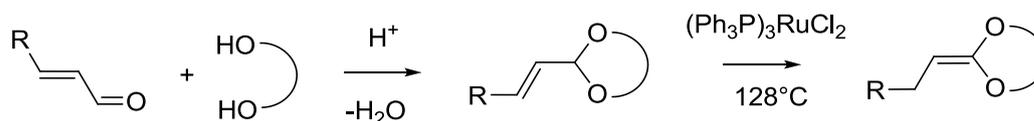


Figure 68: Voie de synthèse de CKA par Crivello

III.2. REACTIVITE

Une des particularités des acétals cycliques de cétènes vient de la fonction acétal. Les doublets des 2 oxygènes sont délocalisés sur la double liaison C=C, rendant cette insaturation très polarisée et donc le carbone béta fortement nucléophile.

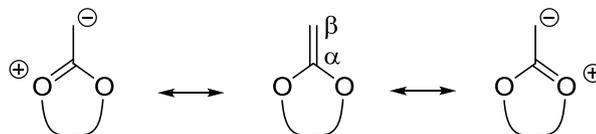


Figure 69: Formes limites de résonance des CKA

La nucléophilie de la double liaison des CKA rend généralement ces molécules très instables en présence d'espèces protiques, néanmoins la réactivité n'est pas la même selon la nature du cycle.

Il a été montré par Fukuda [157] que le déplacement chimique RMN du méthylène dans les CKA dépend de l'ampleur de la conjugaison P- π des 2 atomes d'oxygène avec la double liaison C=C [158]. En conséquence les CKA avec des déplacements chimiques RMN faibles sont ceux où la densité électronique de l'insaturation est la plus forte (le degré de conjugaison augmente).

Il y a également une relation linéaire entre le déplacement chimique et la vitesse d'addition du méthanol sur les CKA pour former l'orthoester correspondant (Figure 70). Les monomères ayant les cycles plus larges (C7, C8) sont moins réactifs que les plus petits et correspondent aux molécules ayant les déplacements chimiques les plus forts. On en déduit donc que la double liaison des cycles larges a un caractère anionique/nucléophile moins marqué que les petits cycles car la conjugaison p- π est moins forte.

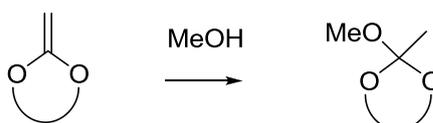


Figure 70: Synthèse d'orthoester par addition de methanol sur les CKA

En présence d'acides carboxyliques, il a été observé par Pittman un produit d'addition similaire qui peut subir un réarrangement pour mener à l'ouverture du cycle et ainsi former un diester [159] (Figure 71). Plus récemment, Agarwal a montré que la première espèce pouvait être stable et que le réarrangement était facilité par la température [160].

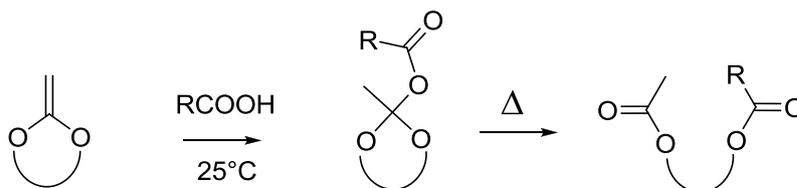


Figure 71: Réarrangement des CKA en présence d'acide carboxylique

III.3. POLYMERISATION CATIONIQUE

Grâce à la nucléophilie marquée de leur fonction méthylène, les CKA sont très réactifs pour polymériser par voie cationique. Ce type de polymérisation est caractérisé par des polymérisations extrêmement rapides, difficilement contrôlables. L'amorçage peut également s'effectuer de manière spontanée avec de simples traces d'acidité ou d'humidité. Il arrive que cette polymérisation cationique involontaire se produise durant la purification ou le stockage des monomères si aucune mesure n'est prise pour l'éviter. Ceci n'est pas toujours pris en compte ou mis en évidence dans la littérature.

L'extrême réactivité des CKA par voie cationique permet d'obtenir des masses molaires élevées (de l'ordre de 10^5 g.mol^{-1}). En revanche, la polymérisation de la plupart des monomères se fait via un mécanisme de propagation vinylique de type 1,2 pour donner des polyacétals. La Figure 72 présente différents monomères polymérisés à partir d'acide méthanesulfonique, d'acide trifluorométhane sulfonique [161] ou bien d'acide sulfurique supporté sur des billes de verre [162] ou sur noir de carbone [163-166]. Les polymérisations sont alors effectuées pendant quelques heures à température ambiante ou à 60°C .

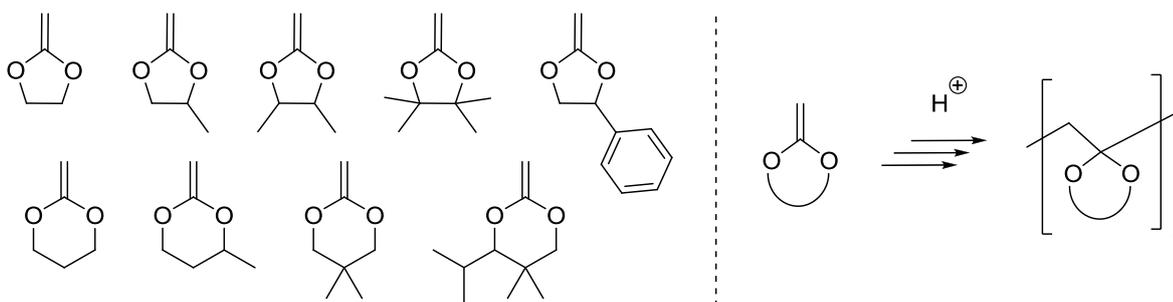


Figure 72: Divers CKA donnant des polyacétals par polymérisation cationique

L'utilisation des divers amorceurs cationiques en solution ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; NiCl_2 ; ZnCl_2 ; FeCl_3 ; AlCl_3 , résines échangeuses d'ions) présente des problèmes car les polyacétals sont très instables. De plus, il y a souvent présence de réactions secondaires qui amènent à la formation de polycétène et d'autres produits plus complexes (Figure 73). Ceci est observable par l'obtention d'une huile brune-rouge [162].

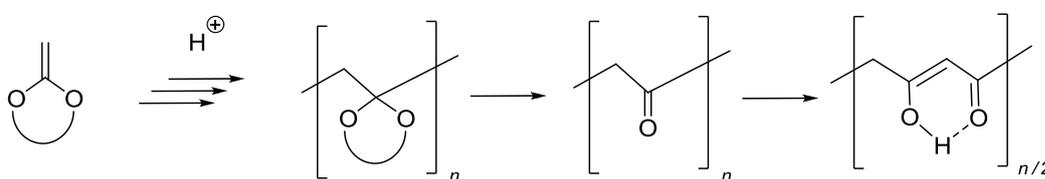


Figure 73: Dégradation des polyacétals par voie cationique

L'intérêt de l'utilisation de billes de verre ou de noir de carbone rincés à l'acide sulfurique permet de démarrer la polymérisation sans avoir une trop grande quantité de cations disponibles à même de dégrader le polymère [162].

Toutefois, la modification des monomères, du type d'amorceur utilisé ainsi que des conditions de polymérisation peuvent grandement faire varier les résultats de polymérisation et amener à la production de copolymères de polyacétal-polyesters (Figure 74).

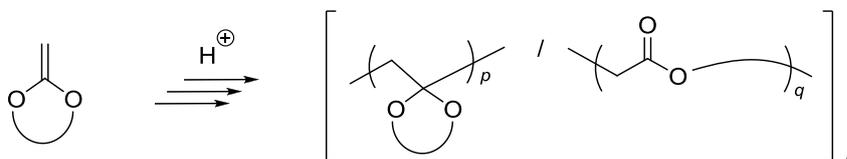
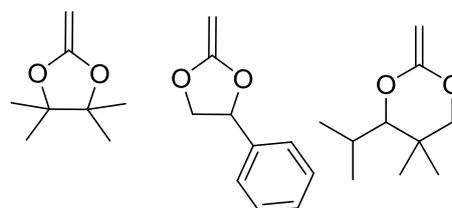
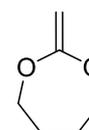


Figure 74: Synthèse de copolymères par polymérisation cationique

Par exemple, l'utilisation d'éthérate de trifluorure de bore $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (à -20 , 25 et 60°C) permet d'obtenir des copolymères issus de propagation directe et d'ouverture de cycle à partir des monomères ci-contre sans pouvoir réellement quantifier l'ouverture de cycle [166].



La température est également un facteur important, puisqu'avec le même amorceur $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, le monomère à 7 chaînons donne davantage de polyester lorsque la température est augmentée [167] : de -5°C à 150°C , le pourcentage en unités ester passe de 5% à 60% mais le polymère est insoluble dans tous les cas. La polymérisation amorcée par acide sulfurique à température ambiante permet quant à elle d'obtenir 50% de motifs ouverts pour des masses de $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



De la même manière, les différents monomères modèles du Tableau 8, polymérisés à partir de chlorure de tris(phénylphosphine)ruthénium (II) pendant 48h, donnent des copolymères contenant diverses quantités de polyester selon la température [168]. Les polymères obtenus dans ces conditions sont des oligomères dont les masses molaires sont fixées entre 200 et $1400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ sauf dans le cas du monomère **C6** lorsqu'il est polymérisé à 138°C ; les masses molaires sont alors de l'ordre de $10\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais l'ouverture du cycle est faible. On remarque que les monomères n'ont pas la même tendance à s'ouvrir, on trouve alors dans l'ordre de facilité le monomère **C5** puis **C7** et enfin **C6**.

Tableau 8 : Résultats de polymérisation cationique de divers CKA [168].

Monomère	Température (°C)	Ouverture de cycle (%)
 C5	133	67
	165	70
	185	72
 C6	138	18
	160	42
	180	43
 C7	20	42
	75	50
	165	58

Les meilleurs résultats de polymérisation cationique par ouverture de cycle ont été observés par l'équipe de Crivello [169] sur des monomères spécifiques portant des substituants méthyle ou éthyle sur la double liaison (Figure 75). Afin d'avoir un meilleur contrôle sur les vitesses de polymérisation, l'étude est réalisée par amorçage photochimique à l'aide de sels de diaryliodonium et triarylsulfonium, et à température ambiante.

Il est intéressant de noter la différence de réactivité entre tous ces différents monomères : les monomères cycliques à 5 chaînons substitués par un groupe méthyle sur la double liaison sont extrêmement réactifs et polymérisent en quelques minutes pour donner exclusivement du polyacétal (2-3% d'ouverture). En revanche l'ajout de substituant éthyle sur cette double liaison permet d'améliorer la proportion d'ouverture de cycle jusqu'à 80%. Les masses molaires sont en moyenne autour de 5000-40 000 g.mol⁻¹. Sauf pour les monomères cycliques à 6 et 7 chaînons qui sont beaucoup moins réactifs et dont les masses évoluent autour de 500 à 2800 g.mol⁻¹ avec de faibles rendements (20%).

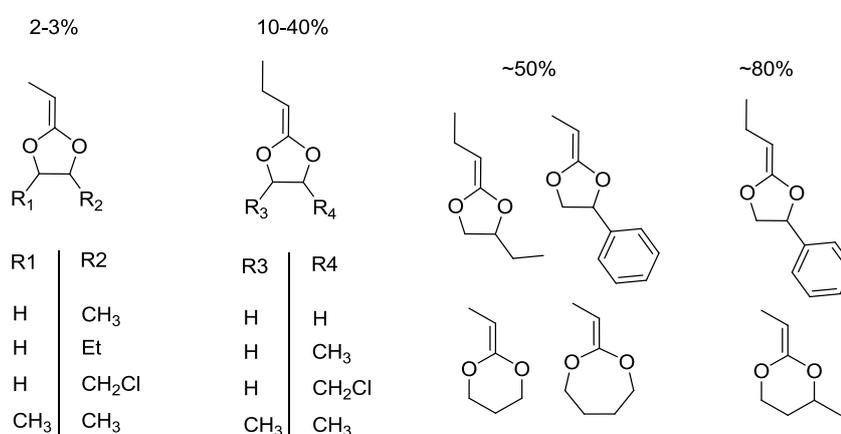


Figure 75: Polymérisation cationique de divers monomères CKA et le pourcentage d'ouverture de cycle observé

La polymérisation cationique des CKA ne permettant visiblement pas l'obtention de purs polyesters, elle n'a pas été plus approfondie.

III.4. POLYMERISATION RADICALEIRE : APPROCHE SYNTHETIQUE

En comparaison au procédé cationique, la polymérisation radicalaire des CKA est caractérisée par des vitesses de polymérisation beaucoup moins rapides et ne donnant que des masses molaires assez faibles (maximum de l'ordre de $10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). En revanche, dans certains cas elle permet l'ouverture totale des cycles pour donner uniquement du polyester par le mécanisme présenté Figure 76. L'obtention de monomères permettant cela a été le principal objectif de cette thématique de recherche; ainsi une grande quantité de monomères ont été synthétisés pour tenter de comprendre les facteurs favorisant l'ouverture de cycle (Figure 77).

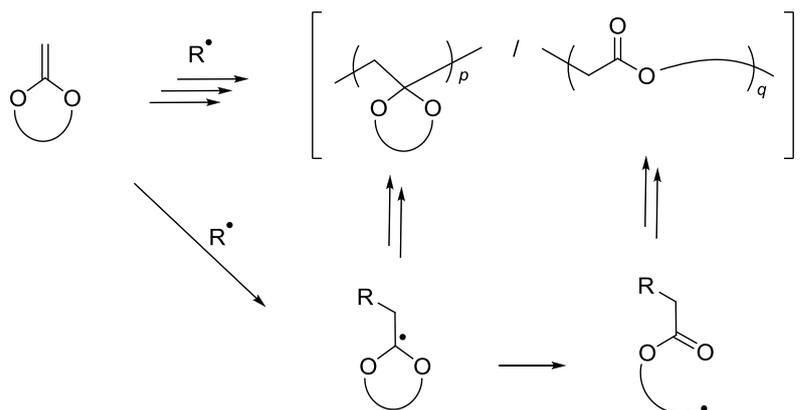


Figure 76: Mécanisme de polymérisation radicalaire des acétals cycliques de cétènes

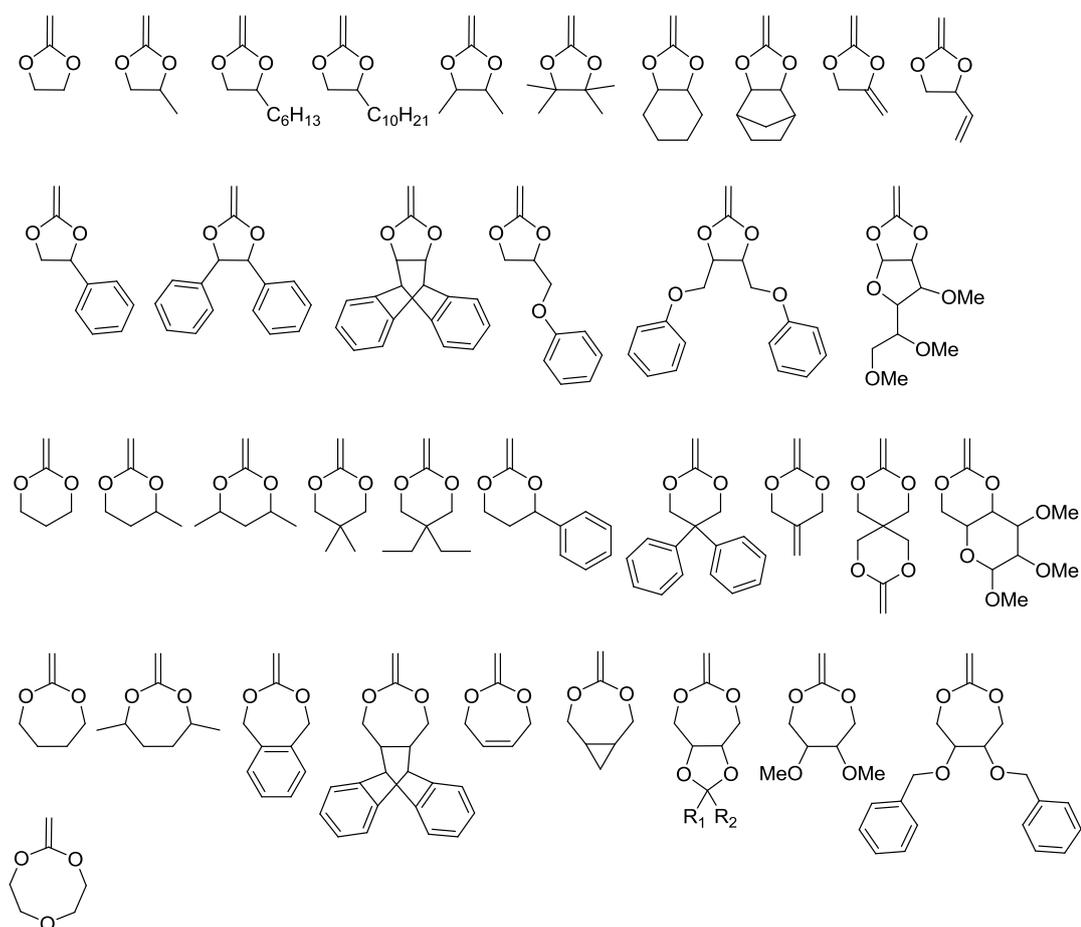


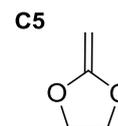
Figure 77: Liste des différents monomères CKA polymérisés dans la littérature

III.4.1. LES GRANDS FACTEURS D'OUVERTURE DE CYCLE

Les études successives sur les CKA ont permis –en parallèle de celles menées sur les autres monomères de R-ROP– de recenser les grands facteurs qui jouent sur la réactivité des monomères. Ces différents éléments sont reportés ici par des exemples issus de la littérature :

III.4.1.1. TEMPERATURE

Tout d'abord, il a été démontré l'impact de la température sur la facilité d'ouverture de cycle. En effet, dès la première publication sur le sujet, Bailey indique que le monomère **C5** s'ouvre à 50% lorsqu'il est polymérisé à 60°C, à 83% lorsqu'il est polymérisé à 125°C [86] ; et même à 100% lorsqu'il est polymérisé à 160°C [170]. Cet effet est confirmé par l'étude d'autres acétals cycliques de cétènes [171] ainsi que d'autres monomères de R-ROP précédemment cités.



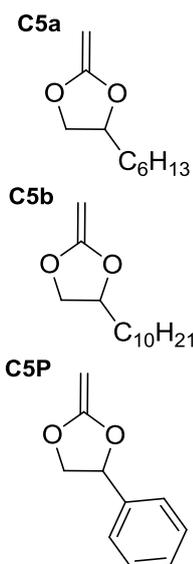
III.4.1.2. DILUTION

L'effet de la dilution est également un facteur important puisque l'ajout de solvant permet de favoriser les mécanismes intramoléculaires [55], soit ici l'ouverture de cycle, de manière conséquente. Par exemple, en présence de peroxyde de *tert*-butyle (DTBP) à 110°C, les monomères **C5a** et **C5b** polymérisent respectivement à 73% et 90% lorsqu'ils sont en masse, mais l'ajout de benzène (50% massique) permet d'obtenir 100% d'ouverture [171]. En contrepartie, le rendement de polymérisation peut être sévèrement réduit [55]. Klemm et Shultz indiquent même qu'il n'est pas possible de polymériser les CKA en solution car ils sont trop peu réactifs [172].

III.4.1.3. STABILISATION DU RADICAL ISSU DE L'OUVERTURE DE CYCLE :

La conception de monomères substitués permet d'améliorer l'ouverture de cycle de manière significative. Par exemple, les monomères **C5a** et **C5b** substitués d'un côté par des chaînes aliphatiques permettent une meilleure ouverture de cycle comparé au cycle simple **C5** (70-90% à 110°C, 100% en solution).

Il est intéressant de noter que l'ouverture se fait alors de manière asymétrique. La bêta-scission s'effectue préférentiellement du côté substitué (rupture b sur la Figure 78) à 60-70% pour toutes les températures. A plus basses températures, le monomère **C5b** substitué par le groupe *n*-decyle offrant plus de gêne stérique permet une meilleure ouverture de cycle que le **C5a** portant un fragment *n*-hexyle [171]. Les auteurs expliquent ce résultat par la gêne stérique procurée par la longue chaîne qui diminue la vitesse de propagation directe.



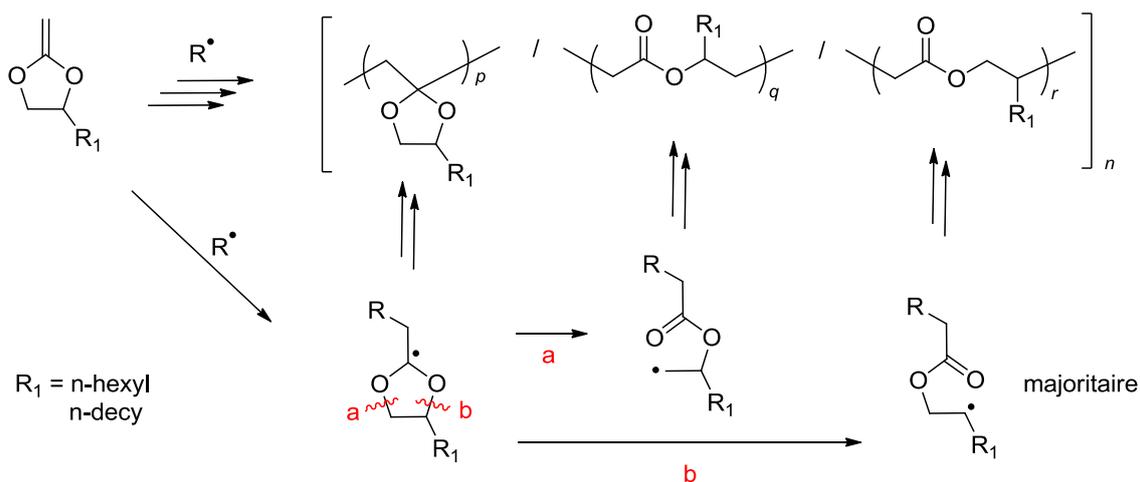


Figure 78: Mécanisme de polymérisation des acétals cycliques de cétènes asymétriques

En 1982, Cho [173] et Bailey [174] présentent simultanément la synthèse puis polymérisation du monomère **C5P**. Les résultats des deux équipes sont similaires : avec du DTBP à 124°C pour la première, et de 60 à 150°C pour la seconde, la polymérisation de ce monomère donne exclusivement du polyester. Cela indique que l'ajout d'un substituant stabilisant fortement le radical propageant est un moyen essentiel pour favoriser l'ouverture de cycle. De plus, l'ouverture est dirigée dans tous les cas uniquement du côté b (Figure 78), substitué par le cycle aromatique.

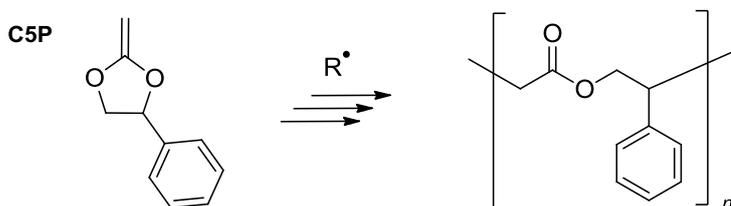
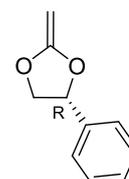


Figure 79: Polymérisation du 2-méthylène-4-phenyl-1,3-dioxolane

Le monomère est bien plus stable que le parent **C5** mais polymérise toutefois doucement à l'air libre. Le polymère de **C5P** ainsi obtenu spontanément n'est pas un polyester. Typiquement, 1-2% de pyridine permet de stabiliser le monomère pour le stocker [174].

Plus nuancés, Klemm et Shultze estiment que la polymérisation de ce monomère ne procède pas de manière aussi simple qu'il est décrit dans la littérature. Leurs doutes émanent des résultats répétés qu'ils obtiennent indiquant la présence de motifs issus de l'ouverture de cycle ainsi que de polymérisation vinylique [175]. En revanche, ils ne font pas état de l'utilisation de base pour stabiliser le monomère et ainsi s'assurer d'un mécanisme de polymérisation uniquement radicalaire.

De même, en effectuant la polymérisation radicalaire du monomère énantiomériquement pur (R)-(-)-2-méthylène-4-phenyl-1,3-dioxolane à 120°C, l'équipe de Endo indique la présence de 20% de polyacétals [176].



III.4.1.4. ENCOMBREMENT STERIQUE : FACTEUR MULTI EFFETS

Alors que la substitution semble être plutôt bénéfique à l'ouverture de cycle pour les monomères monosubstitués, il en va autrement pour les monomères substitués sur les deux positions du cycle à 5.

En effet, la polymérisation du monomère **C5c cis** à 120°C permet bien d'obtenir 100% d'ouverture de cycle mais avec un rendement extrêmement bas puisque seulement 5% de polymère peut être isolé par précipitation. De plus les études du composé isomère *trans* ainsi que du monomère tétraméthylé **C5d** ne donnent lieu à aucune polymérisation. Il est alors expliqué que le fort encombrement stérique provoqué par ces substituants gêne l'étape de propagation au point de rendre ces monomères inertes vis-à-vis des radicaux [96].

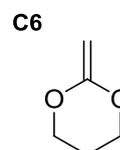
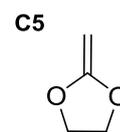
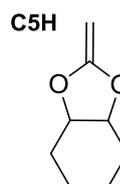
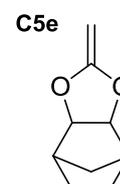
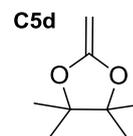
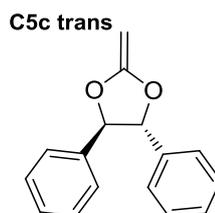
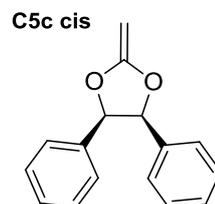
En copolymérisation avec le MMA, les trois monomères s'intègrent partiellement dans la chaîne mais uniquement par ouverture de cycle, cette intégration vraiment faible dans le cas du monomère **C5d** plus encombré confirme que la réactivité des CKA est fortement liée à la gêne stérique. Cet encombrement stérique semble également prévenir de la polymérisation vinylique puisqu'elle n'est pas reportée non plus.

Dans le cas des monomères bicycliques, Schulze et al. montrent un autre effet de l'encombrement stérique des monomères. En effet, dans les différentes conditions étudiées (de 25 à 120°C, en masse ou solution, avec de l'AIBN ou par photoamorçage avec de l'Irgacure 651) et avec simplement des traces d'amorceur radicalaire, le monomère **C5e** polymérise rapidement et de manière fortement exothermique. Le produit final est insoluble dans la majorité des solvants et la RMN du solide indique la présence exclusive de polyacétal, sans réticulation qui aurait pu expliquer l'insolubilité du polymère [177]. Polymérisé à 80°C en masse, le monomère **C5H** forme lui aussi exclusivement du polyacétal avec des masses d'environ 20 000 g.mol⁻¹ sans plus de précisions [175].

Par ailleurs, les monomères sont décrits par les auteurs comme étant très sensibles à l'oxygène et ont une stabilité sous azote de seulement quelques minutes car ils polymérisent spontanément.

III.4.1.5. TAILLE DE CYCLE

La taille du cycle est un des principaux facteurs influençant fortement la proportion d'ouverture de cycle. Comme il a été vu précédemment, la première publication sur le sujet indique que le monomère à 5 chaînons **C5** (2-méthylène-1,3-dioxolane ; MDL) polymérise à 83% par ouverture de cycle à 125°C [86], (indiqué 87% à 120°C dans une autre référence du même auteur [170]).



La polymérisation du cycle à 6 chaînons **C6** (2-méthylène-1,3-dioxane ; MDA) permet d'obtenir à 85% d'ouverture de cycle à 130°C [86], soit légèrement moins que pour **C5**. Quant au monomère cyclique à 7 chaînons **C7** (2-méthylène-1,3-dioxepane ; MDP), il polymérise uniquement par le mécanisme d'addition-fragmentation, et ce dès 60°C.

Plus tard, il a été montré que le monomère cyclique à 8 chaînons dont un oxygène supplémentaire **C8O** (2-méthylène-1,3,6-trioxocane ; MTC) s'ouvre également à 100% dès 70°C pour produire du poly(ester-éther) [178].

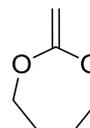
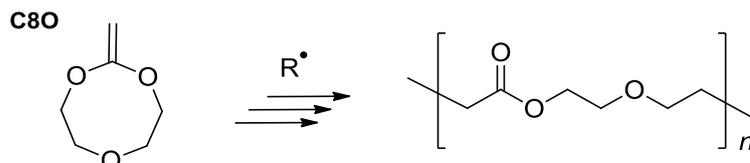
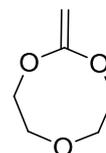
C7**C8O**

Figure 80: Polymérisation du 2-méthylène-1,3,6-trioxocane

La différence de comportement des monomères de différentes tailles de cycle est souvent discuté dans la littérature en fonction de l'encombrement stérique ou de la tension des cycles.

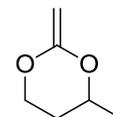
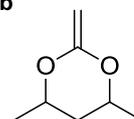
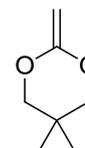
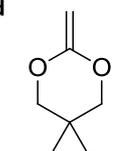
◆ Cas des cycles à 6:

Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, les cycles à 6 chaînons ont souvent de la difficulté à s'ouvrir. Cela est traditionnellement expliqué par la faible tension de cycle des analogues au cyclohexane (dont la tension est nulle). Néanmoins, la première publication de Bailey sur ce domaine indique une ouverture plutôt bonne du monomère **C6** (83% à 130°C).

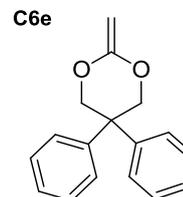
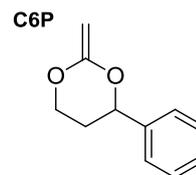
Dans ce sens, un article quasiment jamais cité de Zhende datant de 1987 [179] présente la polymérisation des monomères **C6a-C6d** qui donnent tous à 110°C entre 78 et 91% d'ouverture de cycle avec des rendements de 30-40% au bout de 18h. L'effet de la température y est confirmé puisque, aux différentes conditions (50, 80 et 120°C), le monomère **C6a** polymérise avec respectivement 62, 71, 89% d'ouverture de cycle. De même, l'effet de la substitution asymétrique est là-aussi démontré puisque dans ces différentes conditions, ce monomère s'ouvre toujours à 73% du côté substitué.

En revanche, la substitution en bêta de l'oxygène comme dans le cas des monomères **C6c** et **C6d** apporte peu de changement. Le résultat le plus remarquable reste le monomère **C6b** qui à 120°C en solution dans le benzène présente 100% d'ouverture de cycle.

Basé sur ces résultats, Bailey conclut que les monomères à 6 chaînons semblent avoir une réactivité intermédiaire entre celle des cycles à 5 et cycles à 7 chaînons [57].

C6a**C6b****C6c****C6d**

Il est à noter que de façon tout à fait intéressante, des résultats complètement opposés ont pu être obtenus avec d'autres monomères à 6 chaînons substitués avec des groupes aromatiques – connus pour aider l'ouverture de cycle. En effet, la polymérisation radicalaire du monomère **C6P** sous UV à 25-50°C ou par amorçage thermique à 80 et 120°C donne exclusivement du polyacetal [172] de haute masse molaire (20000-30000 g.mol⁻¹). Le monomère **C6e** polymérisé en masse donne un polymère insoluble probablement dû au fait de la rigidité du polymère, alors que réalisé en solution (THF ou dioxane) seuls des oligomères sont caractérisés. Dans les deux cas, la structure obtenue ne provient pas de l'ouverture de cycle.

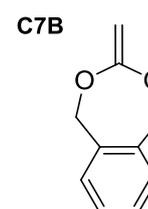
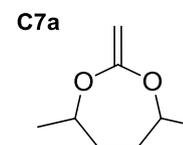


Ces deux résultats ajoutés à celui du monomère bifonctionnel **C6g** (voir suite) et d'autres non CKA déjà vus permettent aux auteurs Klemm et Schulze de généraliser le fait « qu'il n'est pas possible d'ouvrir les cycles à 6 chaînons car leur faible tension de cycle ne favorise pas le réarrangement. C'est donc l'excès d'électron sur la double liaison qui détermine le comportement de la réaction qui est très rapide dans tous les cas ». Néanmoins, il est important de préciser ici que dans cette même publication, les auteurs annoncent que la purification du monomère **C6** n'a pas pu réussir car il polymérise spontanément en contact avec le verre durant la distillation, on peut donc se poser la question du stockage pour les monomères **C6e** et **C6P**. De plus, leur description d'une polymérisation rapide pourrait correspondre avec un processus cationique.

◆ Cas des cycles à 7:

Alors que la polymérisation des 2-méthylène-1,3-dioxanes est sujette à controverse, celle des dérivés dioxepanes ne l'est pas. En effet, jusqu'à maintenant, tous les monomères cycliques à 7 chaînons ont donné des résultats similaires : l'obtention exclusive de polyesters par ouverture de cycle complète.

En exemple, le monomère **C7a** (4,7-diméthyle-2-méthylène-1,3-dioxépane ; DMDO) et le **C7B** (5,6-benzo-2-méthylène-1,3-dioxépane ; BMDO) ont confirmé l'ouverture des cycles avec 100% de motifs polyesters en homopolymérisation à 120°C et en copolymérisation avec le MMA à 50°C [180].



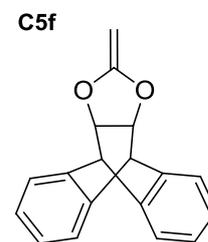
III.4.1.6. AMORÇAGE PHOTOCHEMIQUE

Pour le cas des monomères **C7** et **C5P** polymérisant exclusivement par ouverture de cycle, Endo et al. montrent que l'amorçage radicalaire photochimique (à base de 2-éthylantraquinone, benzoin isopropyl ether et d'alpha-isopropoxydeoxybenzoin) permet d'obtenir des polyesters équivalents à ceux obtenus par polymérisation thermique mais dans des temps très réduits. En effet, au lieu des 48-60h nécessaires classiquement par voie thermique pour obtenir une "conversion complète", il suffit là d'une irradiation avec une ampoule Xe-Hg de 500W (10-12mW/cm² à 365nm) pendant 2-3h à température ambiante. De plus, les masses molaires obtenues sont comparables (10 000-30 000 g.mol⁻¹) [181, 182].

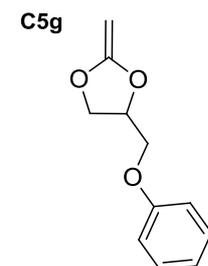
III.4.2. AUTRES MONOMERES CKA ETUDIÉS

III.4.2.1. MONOMERES PLUS COMPLEXES:

La polymérisation radicalaire photochimique ou thermique du monomère **C5f** présente un mélange de motifs acétals et ester sans qu'il soit possible de les quantifier. Le mécanisme complexe permet d'obtenir uniquement des oligomères, probablement à cause de la forte stabilisation du radical propageant qui rend impossible l'addition sur un autre monomère [177].



Dans le cas du 2-méthylène-4-phénoxyméthyl-1,3-dioxolane **C5g** le mécanisme de polymérisation est désigné là aussi comme étant plus complexe à cause de différents réarrangements non identifiés qui rendent la localisation d'unités répétitives difficile [175].



Plus récemment, durant sa thèse, Bennamar a travaillé sur la synthèse d'acétals cycliques de cétènes dérivés de sucres et de l'acide tartrique dans le but de faire des polyesters biodégradables et bio-sourcés [183]. Malheureusement, cette idée n'a pas complètement porté ses fruits puisque seuls les deux acétals cycliques de cétènes à 7 chaînons sont polymérisés par ouverture de cycle. Les autres monomères (Figure 81) polymérisent par propagation vinylique. Ce résultat confirme l'intérêt des cycles à 7 chaînons.

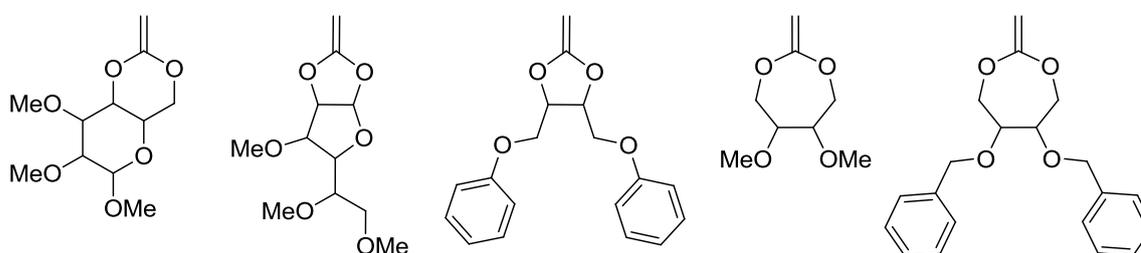
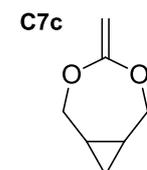
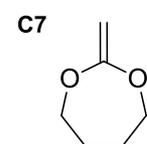


Figure 81: Monomères bio-sourcés synthétisés par Bennamar

En faisant une étude comparative avec le monomère **C7**, la polymérisation radicalaire amorcée par le DTBP à 120°C pendant 16h du monomère **C7c** produit un polymère insoluble. Le spectre infrarouge indique une complète ouverture du cycle dioxépane. Les auteurs indiquent que le polymère est insoluble, dû à de la réticulation probablement causée par « des réactions de transfert avec la participation des 2 C-H tertiaires réactifs du monomère **C7c** et du polymère issu de l'ouverture de cycle » [184]. Après ouverture du cycle principal, il est probable que le cyclopropane subisse également une bêta-scission libérant une double liaison pendante très accessible.



Avec toujours l'objectif de faire des monomères à faible contraction de volume, Shultze et Klemm [185] puis Moszner polymérisent une série de CKA bicycliques permettant l'introduction d'acétals dans une chaîne polyester (Figure 82). Les masses obtenues sont entre 2000 et 6000 g.mol⁻¹. Les monomères liquides permettent d'obtenir des faibles contractions de volume (-7,5 à -1%) tandis qu'une légère expansion de volume (0,5-2,9%) est obtenue dans le cas des monomères aromatiques cristallins (Figure 83)[186].

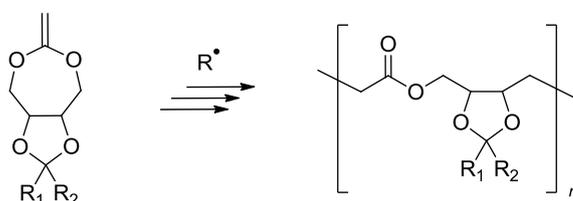


Figure 82: Polymérisation de 2-méthylène-1,3-dioxépanes bicycliques

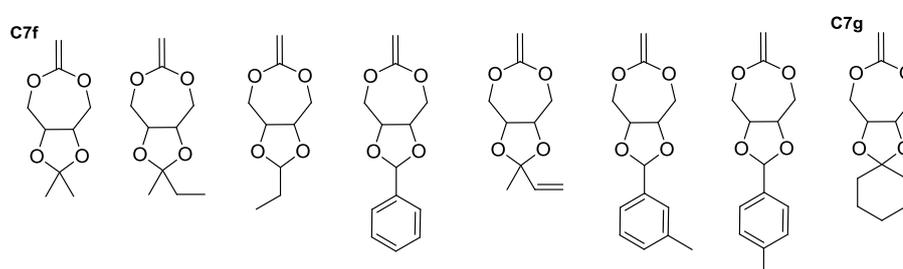


Figure 83: Liste des différents 2-méthylène-1,3-dioxépanes bicycliques

III.4.2.2. MONOMERES DIFONCTIONNELS

En 1989, les monomères **C5i** et **C7d** polymérisés respectivement à 120 et 115°C pendant 30h avec du DTBP dans le benzène permettent tous les deux d'obtenir 100% d'ouverture de cycle, avec des réarrangements intéressants donnant les structures Figure 84 [57]. Ces résultats étonnants poussent Bailey à remettre en cause le mécanisme radicalaire d'addition-fragmentation libre au profit d'un potentiel mécanisme concerté. Néanmoins, ni la caractérisation des polymères obtenus ni aucune autre preuve ne viennent appuyer cette théorie, réfutée la même année [176].

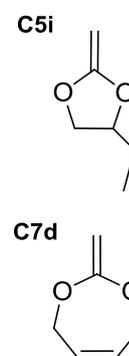


Figure 84: Polymérisations des 2-méthylène-1,3-dioxé-5-pène (C7d) et 2-méthylène-4-vinyl-1,3-dioxolane (C5i)

Plus récemment, Albertsson et son équipe ont examiné de nouveau la R-ROP du 2-méthylène-1,3-dioxé-5-pène **C7d**. Celui-ci polymérise partiellement par ouverture du cycle à 50°C pour donner des oligomères (900 g.mol⁻¹) comportant les différentes structures possibles (Figure 85). De manière atypique et intéressante, à haute température (au-delà de 120°C), le monomère ne forme aucun polymère mais subit un réarrangement total

pour former du 3-vinyl-1,4-butyrolactone jusqu'à conversion complète [187]. On peut supposer que c'est probablement la formation de cette nouvelle molécule cyclique qui a été analysée en tant que polymère par les premiers auteurs [57].

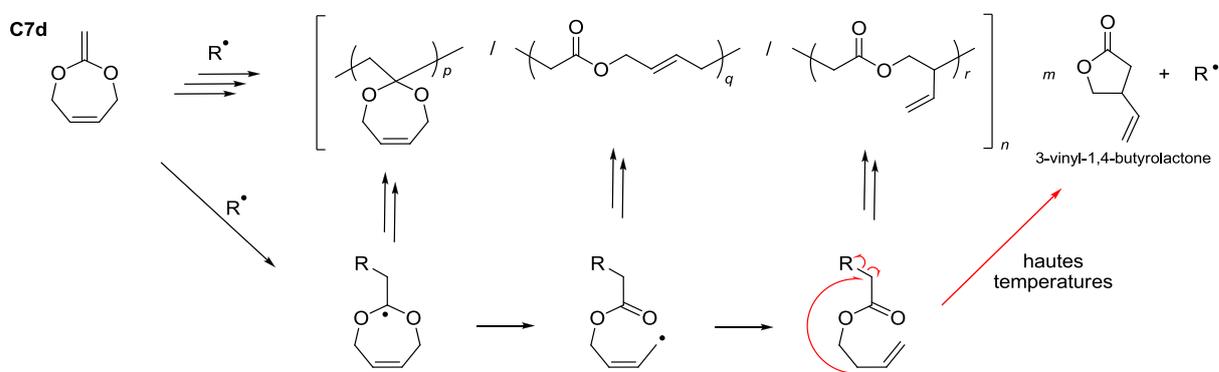


Figure 85: Mécanisme de polymérisation du 2-méthylène-1,3-dioxé-5-pène

Continuant sur les dérivés bifonctionnels du cycle à 5 chaînons, Endo obtient avec le 2,4-diméthylène-1,3-dioxolane **C5j** à 60°C un mélange de polymérisation par ouverture de cycle et par propagation directe (Figure 86). Toutefois, en chauffant à 120°C et en solution dans le DMF, il atteint 100% d'ouverture de cycle avec de faibles masses molaires ($1600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et du branchement. Sans ajout de DMF, le résultat est un réseau polymère réticulé [188]. Dans le cas du monomère à 6 chaînons, 2,5-diméthylène-1,3-dioxane **C6f**, les résultats consistent en des oligomères polymérisés via les deux mécanismes, sans pouvoir les différencier.

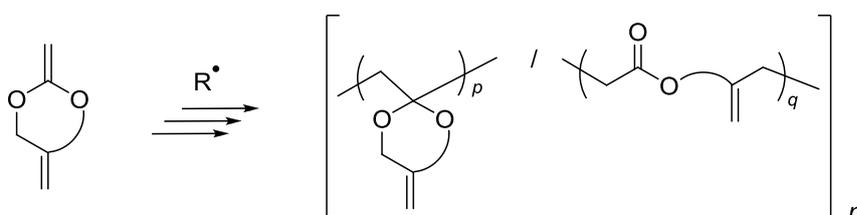
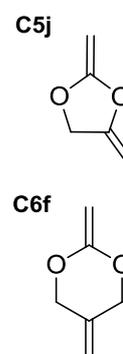
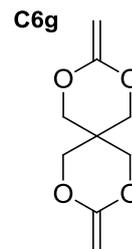


Figure 86: Polymérisation des acétals diméthylène cycliques

Il est intéressant de noter que le mécanisme supposé et/ou observé implique toujours l'addition sur l'insaturation nucléophile alors qu'il existe une deuxième insaturation disponible.

En 1993, Klemm reprend les travaux de Orth [189] ayant synthétisé le monomère **C6g** et étudie sa polymérisation par photoamorçage radicalaire. Comme attendu, les résultats indiquent une forte réticulation des polymères obtenus qui sont insolubles. D'autre part, la proportion d'ouverture des cycles n'est pas quantifiée mais semble être plutôt faible [190].

Dans la suite de ce projet, la même équipe propose quelques années plus tard le monomère **C7e** avec comme objectif -en copolymérisation avec d'autres CKA- d'élever la Tg des copolymères formés. Les résultats ne sont pas à la hauteur des espérances puisque en copolymérisation avec le monomère **C7f**, seules de faibles masses molaires et de mauvais rendements sont obtenus. Néanmoins, l'homopolymérisation donne un polymère insoluble réticulé comportant une quantité d'ouverture de cycle importante d'après l'analyse infrarouge [191].



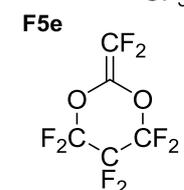
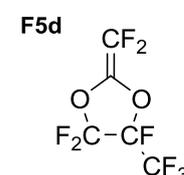
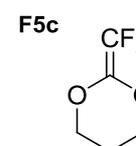
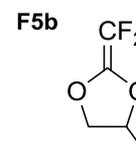
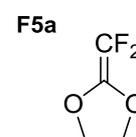
III.4.3. ANALOGUES AUX CKA

III.4.3.1. MONOMERES FLUORES

En 2004, Liu et al. [192] présentent la polymérisation d'acétals cycliques de cétènes partiellement et totalement fluorés. Les résultats indiquent une moins bonne tendance à l'ouverture de cycle en comparaison avec leurs analogues carbonés.

En effet, les monomères **F5a**, **F5b** et **F5c** polymérisés à 60°C avec de l'AIBN donnent respectivement 0, 28 et 22% d'ouverture de cycle. Les auteurs expliquent cela par le fait que le radical adduit aurait plus de facilité à s'additionner plutôt que de bêta-scissionner probablement en raison d'un effet de polarisation de la double liaison grâce aux fluorures. Il existerait alors un état de transition mettant en jeu le radical adduit rendu relativement électrophile et la double liaison relativement nucléophile favorisant une addition efficace.

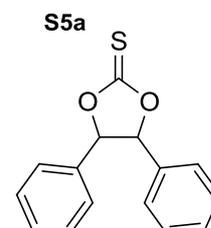
L'usage d'un amorceur fluoré (peroxyde de perfluorobenzoyle) est nécessaire pour en assurer la solubilisation dans les monomères totalement fluorés **F5d** et **F5e**. Les résultats de polymérisation à 60 ou 80°C n'ont permis d'obtenir que du polyacétal. L'explication proposée est que la force des liaisons éther fluorées -CF₂-O- est trop grande pour que celles-ci soient clivées durant le processus de polymérisation radicalaire. Les polymères obtenus sont chimiquement et thermiquement stables mais solubles uniquement dans les solvants fluorés.



III.4.3.2. THIONOCARBONATE

En 1999, Colombani et Arotcarena [193] présentent la polymérisation de différents monomères cycliques dont le site d'addition n'est pas une double liaison C=C classique mais une insaturation de type C=S. Ce type de site d'addition radicalaire est couramment employé dans le procédé RAFT avec les agents de transfert de type xanthates [194].

L'homopolymérisation du thionocarbonate **S5a** ne permet pas d'obtenir de polymère par amorçage radicalaire à l'AIBN à 80°C ni au DTBP à 140°C. En copolymérisation avec le styrène ou le MMA, il est visiblement difficile d'intégrer des unités de ce monomère, de les quantifier et de caractériser l'ouverture ou non. Toutefois, l'augmentation de la concentration de ce composé entraîne une diminution de la masse molaire et de la conversion globale, indiquant probablement des terminaisons. La perte de 10 000 g.mol⁻¹ à partir d'un échantillon de 50 000 g.mol⁻¹ par hydrolyse permet de supposer qu'il y a au moins une fragmentation partielle des chaînes de polymère soit l'intégration de quelques unités thioester.



III.4.3.3. O,N-ACETAL CYCLIQUES DE CETENES

En 1982 Bailey déclare avoir préparé le monomère O,N-CKA à 5 chaînons **N5a** et annonce que sa polymérisation permet d'obtenir un polyamide de manière quantitative (Figure 87) [124]. Bien qu'aucune information technique n'appuie ces résultats, il semble que la fonction amide apporte plus de stabilité que la fonction ester.

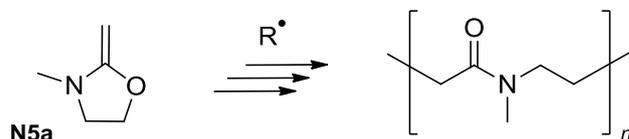


Figure 87: Polymérisation du 3-méthyl-2-méthylèneoxazolidine

Ce résultat intéresse ensuite Klemm et Letsch qui synthétisent en 1994 une série de monomères dérivés. Ils indiquent que pour ces différents monomères (Figure 88), l'utilisation de peroxyde de benzoyle à température ambiante donne un changement de couleur indiquant un complexe à transfert de charge ; mais le chauffage à 80°C dans le THF ne permet pas d'obtenir de polymères. Dans tous les cas, le monomère est majoritairement récupéré sans avoir réagi, avec également la présence minoritaire de quelques produits d'ouverture. L'analyse des produits d'addition à partir des monomères **N5c** et **N5d** indique une ouverture des cycles tandis que pour le monomère **N5e**, l'adduit caractérisé est un produit d'addition 1,2 (Figure 88) [195].

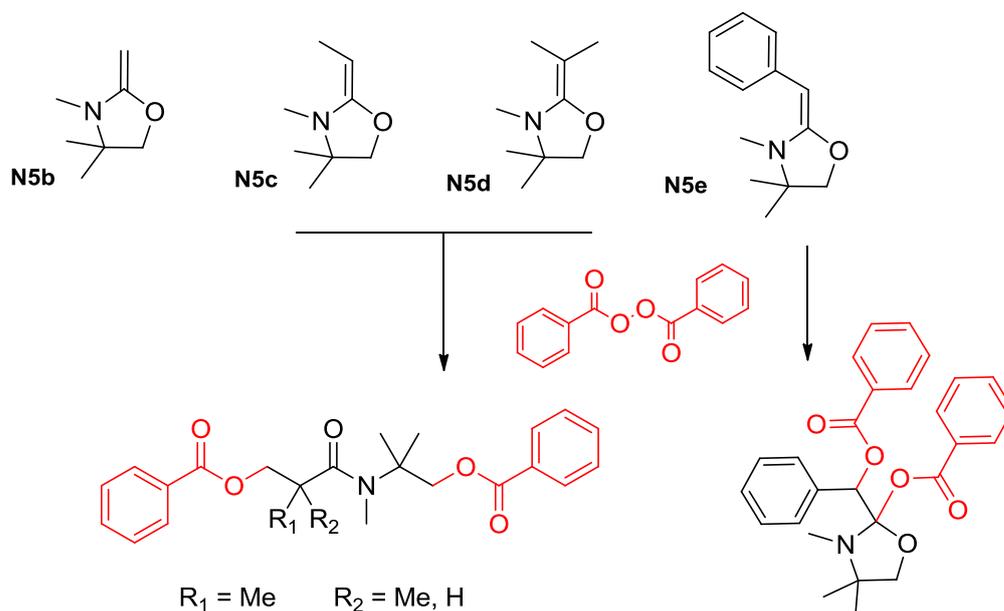
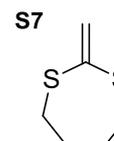
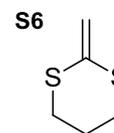
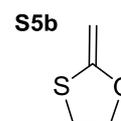


Figure 88: Produits d'addition de peroxyde de benzoyle sur différents O,N acétals cycliques de cétènes

On peut voir ces résultats comme une confirmation des travaux précédents en termes d'ouverture de cycle, qui semble être totale sauf dans le cas du monomère **N5e** substitués par un cycle aromatique qui stabilise le radical formé après addition. Le fait que la polymérisation n'a pas eu lieu indiquerait plutôt un problème concernant l'étape de propagation. Cela ne fait aucun doute dans le cas des monomères rendus peu réactifs par l'ajout de substituants sur la fonction exo-méthylène, en revanche cela est plutôt étrange pour le monomère **N5b** mais aucune information sur ce monomère n'est présentée.

III.4.3.4. O,S/S-S-ACÉTAL CYCLIQUES DE CÉTÈNES

Alors que les acétals cycliques de cétènes analogues O-N semblent être meilleurs (d'après Bailey) que les originaux exclusivement oxygénés, il en va autrement pour les CKA soufrés. En effet, le 2-méthylèneoxathiolane **S5b** présenté par l'équipe de Bailey [123] traité au DTBP permet d'obtenir un polymère solide ne contenant que 15% de motifs d'ouverture de cycle à 120°C et seulement 40% à 140°C (noté 45% d'ouverture à 120°C dans une autre référence ultérieure [56]).



Dans le même sens, la polymérisation du monomère **S6** avec de l'AIBN à 80°C en masse ou en solution ne permet pas d'obtenir le dithioester recherché (peut-être 5%) mais donne quasi-exclusivement du dithio-acétal de faible masse molaire (700-1500 g.mol⁻¹) issu de polymérisation vinylique [196].

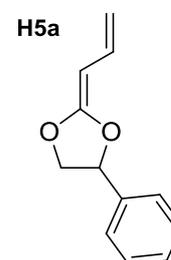
En revanche, en copolymérisation avec le styrène et le méthacrylate de méthyle, ce monomère a tendance à prioritairement homopolymériser comme le montrent les rapports de réactivité avec le styrène et le MMA calculés avec la méthode de Mayo-Lewis à basse conversion: $r_{S6/sty}=3,35$ et $r_{sty/S6}=0,03$ ainsi que $r_{S6/MMA}=4,12$ et $r_{MMA/S6}=0,08$ [197].

Quant au monomère **S7**, les mêmes conditions d'homopolymérisation que pour **S6** n'ont pas permis d'obtenir de polymère, probablement à cause de l'encombrement stérique, gênant la propagation [196].

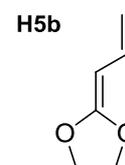
III.4.4. MONOMERES CKA HYBRIDES

Suite à l'intérêt suscité par les CKA pour leur capacité à former des polyesters, plusieurs groupes se sont appliqués à concevoir des monomères comportant un cycle acétal et une double liaison de type vinylique donc non nucléophile pour une meilleure réactivité.

En 1990, Cho présente la polymérisation de l'acétal cyclique de vinylcétène **H5a** avec de l'AIBN dans le benzène et démontre par RMN la présence exclusive d'un polyester insaturé. Le mécanisme de cette polymérisation (de type 1,7) passe par un réarrangement comme dans le cas du butadiène suivi de l'ouverture de cycle (Figure 89). Ceci permet d'obtenir des hautes masses molaires à seulement 55°C (15000-25000 g.mol⁻¹), mais à 78°C le produit résultant est insoluble probablement du fait de réticulations [198].



Ce résultat est ensuite confirmé plus tard par Fukuda qui précise néanmoins que si le monomère n'est pas substitué par un cycle aromatique (monomère **H5b**), la polymérisation donne un résultat bien plus complexe composé des divers motifs possibles de polymérisation non-ouverts (de types 1,2 et 1,4) et ouverts (polymérisation 1,7) [199].



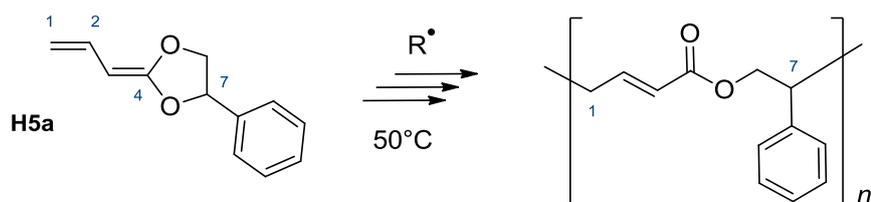


Figure 89: Polymérisation de type 1,7 par ouverture de cycle du monomère 2-allylidène-4-phényl-1,3-dioxolane

En suivant l'idée que la formation de cycle aromatique (« aromatisation ») durant la polymérisation favorise l'ouverture de cycle, Cho propose également le monomère **H5c** qui polymérise complètement par ouverture de cycle, mais permet d'obtenir un polyéther plutôt qu'un polyester (Figure 90) [200].

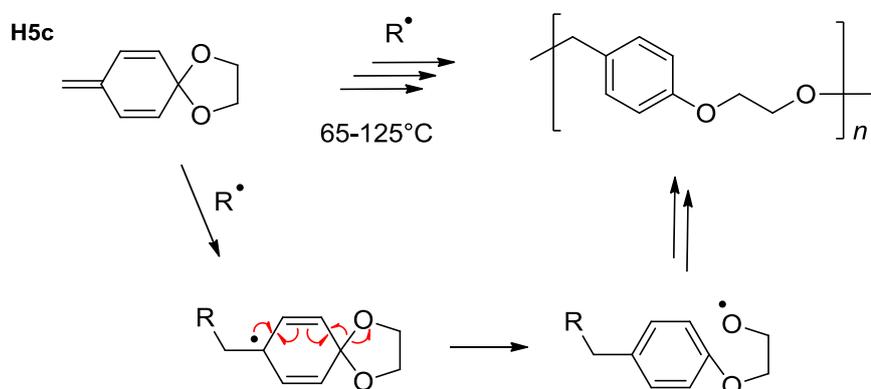


Figure 90: Mécanisme de polymérisation du 8-méthylène-1,4-dioxaspiro[4.5]deca-6,9-diene

En cumulant les particularités des cyclovinylpropanes ainsi que des acétals cycliques de cétènes, Sanda et Endo ouvrent la voie à une nouvelle famille de monomères en 1993 : les « vinylcyclopropane cyclique acetal » [201]. Ces monomères permettent d'obtenir des polyesters comportant également des insaturations le long de la chaîne (Figure 91), pour des masses molaires relativement basses (1000-5000 g.mol⁻¹).

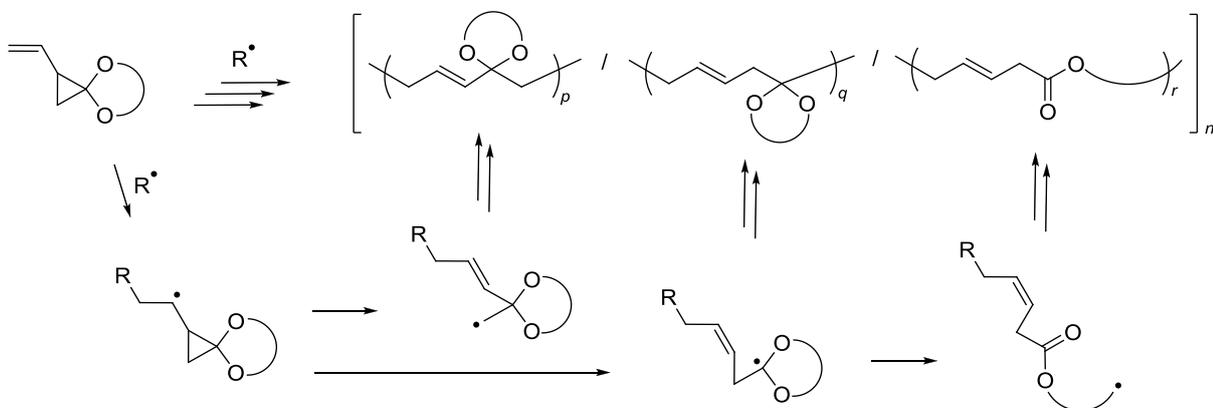
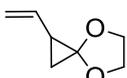
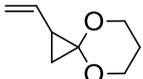
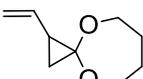
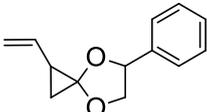
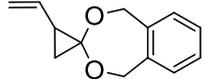
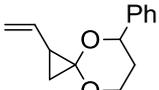
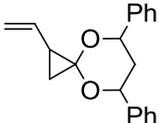
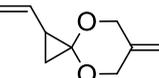
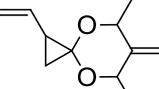


Figure 91: Mécanisme principal de polymérisation des acétals cyclique de vinylcyclopropane

La taille des cycles joue là encore un rôle primordial sur les motifs répétitifs obtenus puisque les monomères comportant un cycle dioxolane **V5a** ou dioxane **V6a** [202] non substitués ne polymérisent que par ouverture du cyclopropane ($r=0\%$ Figure 91 et Tableau 9) alors qu'avec un cycle dioxepane **V7a** il y a des motifs provenant de double ouverture de cycle ($r>0\%$ Figure 91 et Tableau 9) [203]. Il en va de même pour les substituants qui favorisent notablement la double ouverture de cycle. De plus, les mécanismes de polymérisation sont très complexes (Figure 92 et Tableau 9) puisque de nombreux réarrangements sont possibles conduisant aux motifs répétitifs majoritaires d'ouverture simple et double mais également d'autres menant à la formation de cycles pendants le long de la chaîne.

Tableau 9: Principaux résultats des structures obtenus par polymérisation radicalaire des acétals cycliques de vinylcyclopropane

Monomère	Amorceur, Temperature (°C)	% des différentes unités dans le polymère			Référence
		$p + q$	r	autre	
	AIBN, 60	89	0	11 <i>a</i>	[203]
	BPO, 80	64	0	18 <i>b</i> 18 <i>c</i>	
	AIBN, 60 DTBP, 120	100	0	-	[202]
	AIBN, 60	46	46	8 <i>a</i>	[203]
	BPO, 80	25	59	8 <i>a</i> 8 <i>b</i>	
	AIBN, 60	74	19	7 <i>c</i>	[203]
	BPO, 80	67	21	12 <i>c</i>	
	DTBP, 120	26	36	38 <i>c</i>	
	BPO, 80	18	46	7 <i>a</i> 29 <i>b</i>	[203]
	AIBN, 60, bulk DTBP, 120, bulk	-	31- 42	-	[204]
	AIBN, 60, DMF DTBP, 120, ClBz	-	32- 44	-	[204]
	AIBN, 60, DMF DTBP, 120, bulk	-	55-75	-	[204]
	AIBN, 60, bulk DTBP, 120, bulk	-	25-31	-	[204]
		Réticulé. Pas d'ouverture des dioxanes et environ 50% des cyclopropanes			[205]

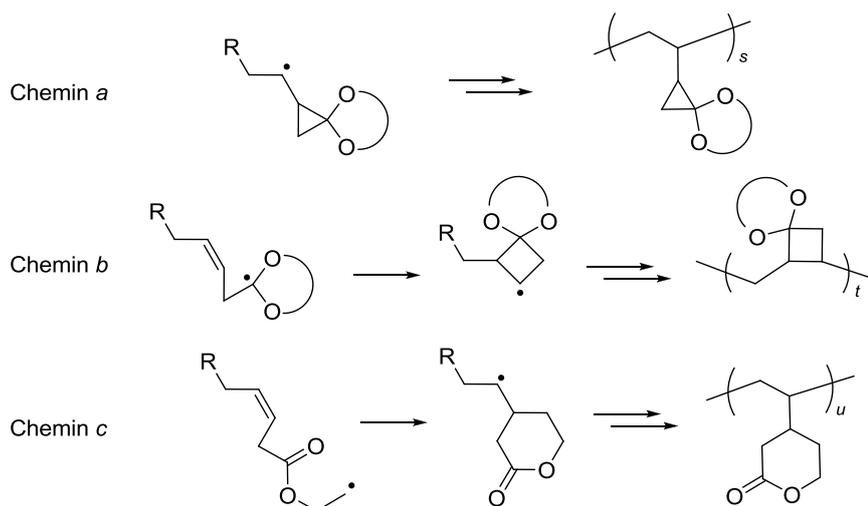
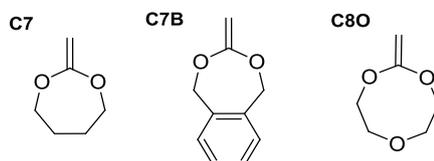


Figure 92: Mécanismes secondaires de polymérisation des acétals cyclique de vinylcyclopropane



Les monomères CKA véritablement étudiés pour leur propriété de dégradation sont limités à ceux dont l'ouverture de cycle est avérée et ne donne pas de polymérisation cationique. Ainsi, les études décrites par la suite font état de l'utilisation quasiment exclusive des trois monomères **C7**, **C7B** et **C8O**. Ce dernier étant uniquement utilisé par l'équipe de Hiraguri [206].



III.5. DEGRADABILITE

Des tests de biodégradabilité de copolymères ont été réalisés assez rapidement après les premières publications. En effet, Bailey [207] réalise la copolymérisation de **C7** avec de l'éthylène et mesure la quantité de CO₂ libérée lorsqu'une quantité de copolymère et de caséine hydrolysée sont apportés comme éléments nutritifs à des microorganismes issus du sol. L'écart de CO₂ produit suivant la composition des copolymères comportant entre 5 et 10% d'unités ester démontre la possibilité de biodégradation des copolymères. L'hydrolyse chimique démontre que le nombre d'unités éthylène moyen des oligomères obtenus varie d'environ 47 à 9 ; ceux-ci seraient donc métabolisés comme des analogues d'acides gras [208]. Ceci a par la suite été confirmé par Wu [209] qui affirme également que les oligomères issus de la dégradation de copolymères polyéthylène contenant 6-15% de **C7** sont entièrement utilisables par les microorganismes comme substrat.

Des tests de biodégradation enzymatiques ont ensuite été réalisés sur des copolymères de **C8O** avec du styrène, du méthacrylate de méthyle et de l'acétate de vinyle en présence de lipase *Rh. Arrhizus* [178]. Après 16h à 30°C dans une solution tampon, la concentration totale en carbones (Total Organic Carbon –TOC) hydrosolubles est mesurée et montre que les copolymères contenant 76% de styrène ou 58% d'acétate de vinyle sont biodégradables tandis que les copolymères contenant 62% de méthacrylate de méthyle ne le sont pas.

Enfin, d'autres tests de biodégradation ont été effectués à partir de films de copolymères de **C7** et d'acrylate de méthyle placés dans des solutions tampons en présence de protéinase K ou d'enzymes extraites de vers de terre [210]. Dans ces conditions, il ne reste au bout d'une quinzaine de jours plus que 70% du poids initial d'un copolymère possédant environ 10% de C7, et les masses molaires sont réduites de moitié. Il est également montré que la dégradation enzymatique est directement fonction de la quantité d'unités ester insérées. De plus, la dégradation enzymatique du polymère de **C8O** est meilleure que celle du polymère de **C7** en raison de sa plus forte hydrophilie [211].

De nombreuses études utilisent également des procédures simples de dégradation enzymatique ou en compost des divers copolymères vinyliques-co-esters réalisés pour appuyer l'intérêt applicatif de leur étude (voir suite). Depuis l'établissement de ces preuves de la biodégradabilité partielle ou complète des copolymères à base de CKA, la majorité des études démontrent le potentiel de dégradation des matériaux par hydrolyse en milieux acide [212] ou basique [213, 214] et suivis de la diminution des masses molaires par GPC.

Bien que ces copolymères peuvent parfois être correctement dégradés pour donner des faibles masses molaires (Figure 93), la copolymérisation des CKA est souvent relativement difficile ce qui se traduit alors par une fragmentation restreinte des copolymères qui peut être insuffisante selon les applications visées (Figure 94). La réactivité des CKA en copolymérisation sera traitée plus en détail dans le chapitre III.

Avec la présence d'un cycle aromatique, le **C7B** ne permet pas d'obtenir des polyesters aliphatiques, néanmoins, les produits de dégradation n'ont jusqu'alors pas démontré de toxicité en copolymérisation [215].

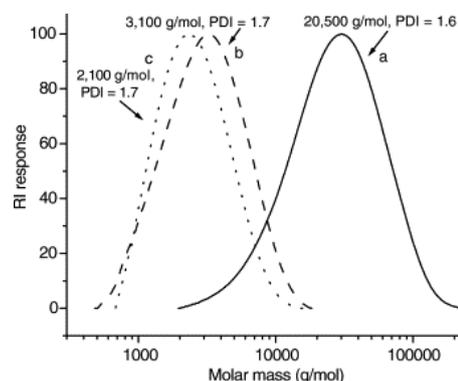


Figure 93: Distribution de masses d'un copolymère P(C7B-co-nBA) a) et après hydrolyse acide pendant 30min b) et 8h c) [212]

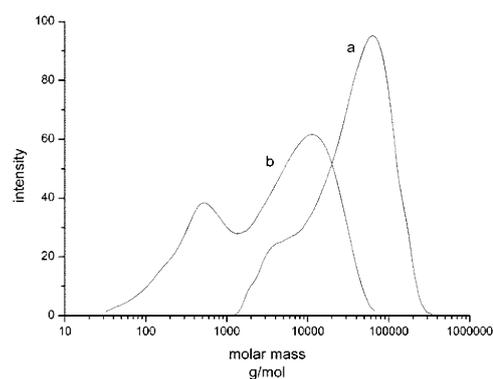


Figure 94: Distributions de masses d'un copolymère P(C7B)-co-PS a) et après hydrolyse basique pendant 1 semaine b) [213, 214]

III.6. ÉTUDES APPLICATIVES A PARTIR DES CKA

L'homopolymérisation des CKA produit généralement des polyesters de faibles masses molaires ($<10^4$ g.mol⁻¹) et leur Tg est faible (-61°C pour le poly(**C7**) [216] et 16°C pour le poly(**C7B**) [213]). D'autre part, le mécanisme radicalaire conduit également à des structures branchées et les polymères obtenus sont donc amorphes. Ainsi, les propriétés des polyesters obtenus par polymérisation des CKA n'ont jusqu'alors pas été suffisamment bonnes pour des applications directes.

Néanmoins, l'équipe d'Agarwal a pu mettre à profit la caractéristique amorphe du poly(**C7**) en mélange avec de la polycaprolactone. En effet, ces deux polymères ont la même composition chimique mais le second qui est réalisé par ROP est extrêmement cristallin ce qui réduit sa capacité à être dégradé aisément.

Le mélange de ces deux polymères permet ainsi d'ajuster la cristallinité du polyester final et ainsi d'améliorer la facilité de biodégradation en compost (Figure 95). Les propriétés mécaniques du matériau sont également modifiées mais la stabilité thermique est identique [217].

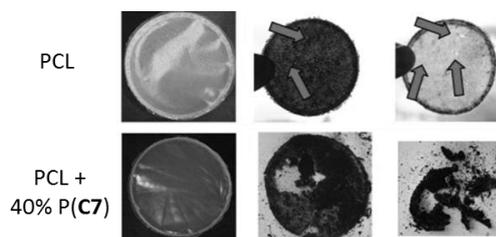


Figure 95: Films de PCL pure et comportant 40% de P(C7), et dégradation en compost pendant 11 et 15 jours (adapté de [217])

Ceci est un des très rares cas d'étude applicative utilisant de l'homopolyester réalisé par voie radicalaire, et celui-ci est utilisé en mélange. En revanche, de nombreuses applications ont été réalisées par copolymérisation avec des monomères vinyliques.

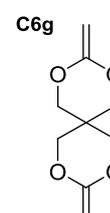
III.6.1. APPLICATIONS MATERIAUX

Outre la propriété de faible contraction du volume lors de la polymérisation, se qui rend ces monomères idéaux pour le domaine des adhésifs, d'autres intérêts de la R-ROP des CKA ont été trouvés pour des applications potentielles variées:

L'intégration d'unités ester dans un polymère vinylique traditionnel permet l'amélioration des propriétés de stabilité thermique car les motifs esters issus de monomères cycliques n'ont pas la même disposition à dépolymériser comme les monomères vinyliques [170].

Une autre application potentielle est l'obtention, après hydrolyse de copolymères, d'oligomères vinyliques possédant des fonctions hydroxyles et carboxyliques en bout de chaîne. Ces oligomères peuvent ensuite être introduits comme macromonomères en polycondensation pour réaliser des polyesters ou polyuréthanes à blocs [56, 208, 218].

Le monomère **C6g** est utilisable comme agent de réticulation avec d'autres CKA afin d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères finaux ou de réseau insoluble sans changement de volume (de 2% à 5% avec 25% de crosslinker) [219]. les applications visées sont là-aussi les adhésifs ou l'optique.



Riachi et al. proposent la copolymérisation contrôlée du **C7B** et du méthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGMA) initiée sur wafer de silicium [220]. Ils obtiennent une structure en brosse dégradable en milieu acide. Grâce à un système de polymérisation contrôlée (ATRP), il est possible de contrôler l'épaisseur des brosses de polymères.

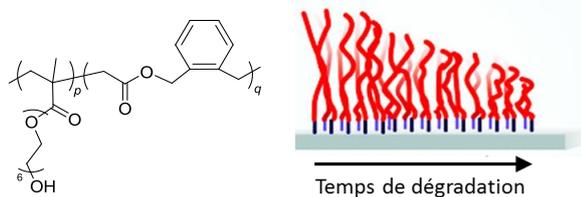


Figure 96: Brosses de copolymère P(C7)-co-PEGMA (adapté de [220])

III.6.2. APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES

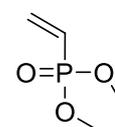
Avec l'objectif d'améliorer les polymères photodégradables utilisés en agriculture et dans les emballages, Hiraguri réalise la copolymérisation de la méthyl vinyl cétone avec le monomère **C80** et ajoute ainsi la propriété de biodégradation du matériau après photolyse. Des tests à l'aide d'un analyseur TOC en présence de lipase *Rhizopus arrhizus* montrent qu'il faut de fortes concentrations en monomère **C80** dans le copolymère (>80%) pour obtenir une bonne hydrolyse du copolymère (TOC solubilisation=92%) et cet effet peut être ajouté à la diminution des masses par photolyse [221].

L'équipe d'Hiraguri s'est également attaché au développement de détergents biodégradables grâce à la copolymérisation du monomère **C80** avec de l'anhydride maléique. Après hydrolyse de la fonction anhydride, le copolymère démontre de bonnes capacités de séquestration des ions calciums. La biodégradabilité du copolymère mesurée par la consommation d'oxygène (avec un BOD-tester) varie entre 50 et 90% selon les conditions de polymérisation [222]. Par la suite, l'équipe de Guo a réalisé le même genre d'étude en copolymérisant le monomère **C7** avec de l'acide acrylique [223].

En rajoutant du diacrylate de polyéthylèneglycol (400) avec l'anhydride maléique et le monomère **C80**, les mêmes auteurs ont également réalisé des hydrogels super-absorbants dégradables. Les résultats en termes d'absorption d'eau (jusqu'à 26 et 62 fois le poids du gel pour de l'eau salée et de l'eau déionisée, respectivement) sont équivalents à ceux des absorbants à base d'acide polyacrylique et la propriété de biodégradation semble démontrée [224].

La copolymérisation du **C7** avec de l'acétate de vinyle a pour but de développer des chewing-gums dégradables. Les propriétés mécaniques (contrainte maximum, contrainte à la rupture, module de Young) sont moins bon que pour le PVAc pur mais l'élongation à la rupture est meilleure. De plus, ces propriétés peuvent être ajustées en fonction de la composition en **C7** dans le copolymère [225].

Le monomère **C7** a également été copolymérisé avec des vinylphosphonates pour réaliser des matériaux hybrides polymère-inorganique dégradables grâce aux interactions des sites phosphonates avec l'hydroxyapatite [226, 227].



D'autre part, avec des alcènes fluorés (F-hexène, F-octène, F-décène) le même CKA à 7

chainons permet de réaliser des films hydrolysables possédant une surface hydrophobe pour des applications potentielles dans les revêtements d'appareils biomédicaux et antiallergiques [228].



La terpolymérisation du **C7** avec du MMA et du méthacrylate de N,N-Diméthylaminoéthyle (DMAEMA) a également permis la synthèse de ionomères cationiques par quaternisation de l'amine tertiaire grâce à un chlorure d'alkyle (Figure 97). La présence des ions force le polymère à former des agrégats de 30nm de diamètre jouant le rôle de charge interne au copolymère P(**C7**-MMA) en augmentant le module de Young. La dégradation du copolymère est réalisable en compost [229].

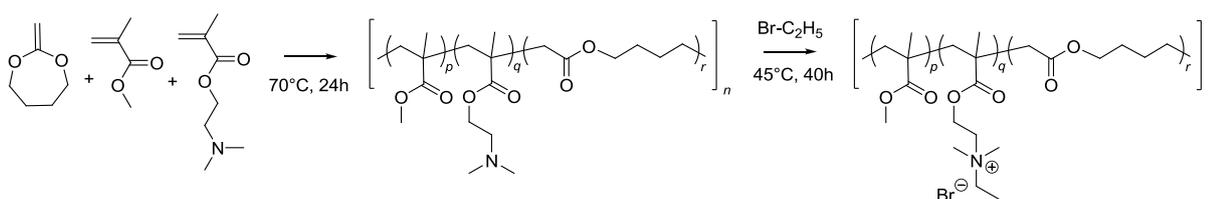


Figure 97 : Synthèse d'ionomères cationiques dégradables

III.6.3. APPLICATIONS BIO-MEDICALES

D'autres auteurs et particulièrement l'équipe d'Agarwal ont récemment démontré que les applications potentielles de la R-ROP dans le médical sont prometteuses en réalisant de nombreux copolymères de spécialité.

III.6.3.1. VECTORISATION DE PRINCIPES PHARMACEUTIQUES

◆ Sans être réellement appliqués, les premiers travaux liés à la thématique de "drug delivery" ont été réalisés par Hiraguri [230]. En effet, l'objectif de cette publication était de vérifier le caractère thermosensible de copolymères à base de N-isopropylacrylamide (NIPAm) et de monomère **C80**. Il est montré qu'avec moins de 30% de CKA introduit dans le copolymère, les matériaux obtenus présentent une température basse de solubilité critique (LCST) et sont dégradables. Ces travaux ont par la suite été confirmés par l'équipe d'Agarwal avec la copolymérisation du monomère **C7B** et du NIPAm : les matériaux obtenus sont biodégradables et solubles dans l'eau. Il est également possible de faire varier la LCST ainsi que la Tg du PNIPAm en fonction de l'insertion des motifs **C7B** [214].

◆ Véritablement appliqués cette fois-ci, des nanoparticules dégradables ont pu être réalisées par simple copolymérisation du Styrène ou du MMA avec le monomère **C7B** en miniémulsion. Les nanoparticules de diamètres variant entre 30 et 500nm suivant les conditions de synthèses ont été chargées de l'anticancéreux Paclitaxel et présentent des effets pharmacologiques proches de produits commerciaux [231].

Egalement par simple copolymérisation avec un glycomonomère basé sur le styrène, Xia *et al.* ont réalisé la synthèse de copolymères amphiphiles (Figure 98) qui s'auto-organisent naturellement en solutions dans l'eau

pour former des nanosphères de l'ordre de 100nm de diamètre prêtes à accueillir des principes actifs pharmaceutiques [232].

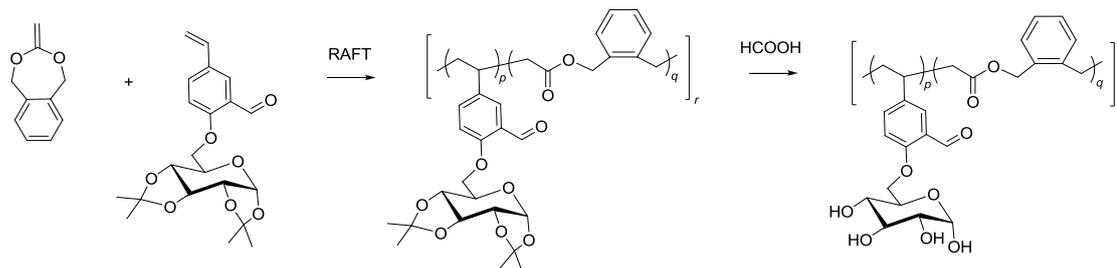
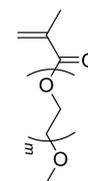


Figure 98 : Synthèse de copolymères amphiphiles à l'aide de glycomonomère

◆ Diverses publications ont également eu pour objet de réaliser des copolymères comportant des unités éthylène-glycol ou des blocs de poly(éthylène glycol) reconnus pour améliorer la furtivité des nano-vecteurs vis-à-vis du système immunitaire. Ainsi, on peut compter plusieurs démarches pour réaliser des copolymères à blocs ou greffés :

Tout d'abord, l'équipe menée par Lutz et Agarwal [233] a réalisé la copolymérisation en ATRP du monomère **C7B** avec des méthacrylates d'oligo(éthylène glycol) contenant $m=2$ ou 9 motifs éthylène glycol. Leur résultat permet de former un polymère "thermosensible" dont la LCST varie en fonction de la composition entre les 2 types d'OEGMA.



OEGMA

Les auteurs démontrent une faible toxicité des copolymères envers les cellules hépatocellulaires carcinoma (HepG2) et une bonne dégradabilité par hydrolyse basique (diminution des M_n de 12 000 à 2700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais seulement partielle par hydrolyse enzymatique avec la lipase *candida antarctica*.

Avec le même type de stratégie, mais par voie radicalaire conventionnelle, Agarwal s'est également intéressé à la réalisation de copolymères de **C7B** avec le méthacrylate d'hydroxéthyle (HEMA). Celui-ci doit être protégé par une fonction triméthylsilyle pour éviter toute réaction secondaire entre la fonction hydroxyle pendante et le CKA (Figure 99). Après déprotection, le copolymère est testé pour ces propriétés de dégradation : 80% de la masse des films est dégradé par hydrolyse basique en 2 jours tandis qu'environ 50% des films sont dégradés par des macrophages en 10 jours et les masses initiales de 40000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont diminuées à 6000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans les deux cas. Mis sous forme de nanoparticules, ces copolymères ont une cytotoxicité plus faible que le polymère biocompatible de référence polyéthylèneimine (PEI) mais ces nanocapsules ne permettent pas la libération prolongée de coumarine-6 préalablement introduite [234].

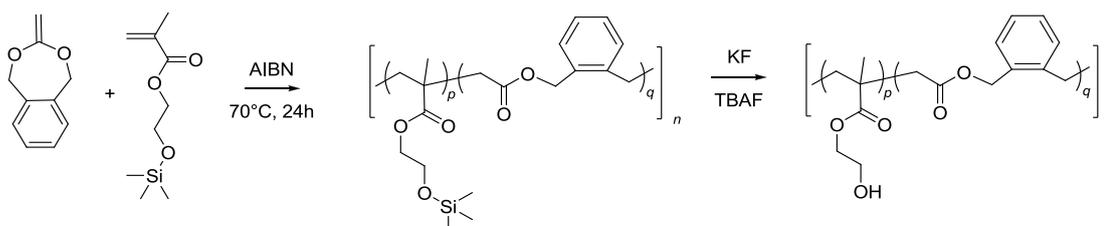


Figure 99: Copolymérisation du C7B avec le PHEMA

Dans la continuité de ces travaux, la copolymérisation du méthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGMA) avec le monomère **C7** permet la préparation de micelles de 50-75nm de diamètre contenant de la Doxorubicine, un

anticancéreux. L'ajout de 5% de méthacrylate d'hydroxyethylcoumarine (CMA) donne également la possibilité de photo-réticuler plus ou moins le cœur des micelles de manière réversible. L'étude indique une bonne biocompatibilité des micelles par la méthode MTT. De plus, la libération de la doxorubicine est plus lente lorsqu'elle est encapsulée et la prolifération des cellules HepG2 est fortement inhibée en présence de ces nano-vecteurs [235].

Avec une tout autre stratégie, la copolymérisation de **C7** avec l'acrylate de propargyle permet de réaliser un copolymère dégradable fonctionnalisé pour réaliser de la chimie "clic" (Figure 100). La réaction avec du poly(éthylène glycol) de 2000 g.mol⁻¹ possédant une fonction azoture permet donc d'obtenir un copolymère greffé de PEG. Les copolymères ont révélé une cytotoxicité sur des cellules L929 inférieure au polymère de référence PEI. Bien que seulement 1/3 des cycles ne soient ouverts dans ces conditions, les tests d'hydrolyse sont relativement positifs puisque les masses molaires après dégradation en milieu acide sont aux alentours de 2500 g.mol⁻¹, soit très proches de la masse du PEG [236].

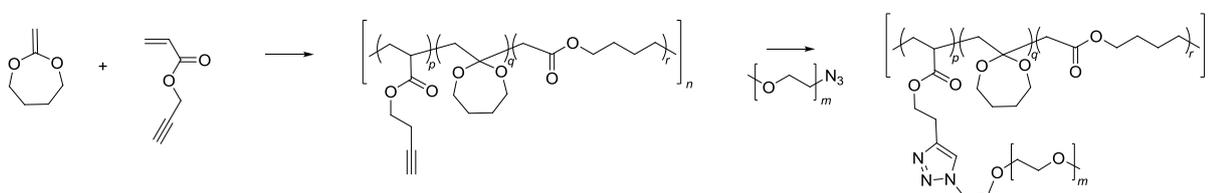


Figure 100 : Synthèse de copolymères greffés avec des PEG par des cycles triazoles

◆ Toujours menées par Agarwal, d'autres études ont également été concentrées sur la réalisation de copolymères dégradables à base de méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA). En effet, le polycation formé par quaternisation des amines tertiaires permet la complexation de l'ADN (polyplexe). Ainsi, ce type de système est prometteur pour la thérapie génique (Figure 101).

La copolymérisation de DMAEMA avec le monomère **C7B** a démontré que cette capacité de complexation avec l'ADN n'est pas altérée avec l'ajout de polyesters et présente les propriétés de dégradation souhaitées. De plus, les tests de cytotoxicité MTT ont montré là encore que le matériau est moins toxique que le PEI de référence et la solubilité dans l'eau peut être aisément ajustée par la composition en CKA [237]. Ainsi, d'après ces éléments, d'autres publications ont tenté d'aller plus loin en réalisant *in vitro* la transfection des polyplexes. La première approche a consisté à coupler cette approche avec celle de la Figure 100 en réalisant une terpolymérisation du monomère **C7** avec le DMAEMA ainsi que l'acrylate de propargyle. Le greffage de PEG le long du copolymère par chimie "clic" permet la réalisation des polyplexes avec l'ADN mais en contrepartie gêne leur transfection dans le noyau des cellules. L'ajout de peptides Tat dans le système permet en revanche d'améliorer les résultats de transfection [238].

La deuxième méthode est une simple copolymérisation du monomère **C7B** avec le DMAEMA en partant d'un macro-azo-amorceur de PEG (Figure 101). De manière intéressante, des polyplexes réalisés à partir des copolymères bruts ou après quaternisation, les premiers sont les plus efficaces pour la transfection de l'ADN dans le noyau des cellules car ils sont moins chargés positivement et peuvent donc libérer l'ADN une fois dans

le noyau [239]. Ce système a pu être amélioré par l'utilisation de blocs de PEG plus petits (2000 au lieu de 6000 g.mol⁻¹), par l'utilisation du monomère **C7** plutôt que **C7B**. Néanmoins, les résultats en terme de transfection sont cette fois-ci meilleurs lorsque le copolymère est quaternisé ; ainsi, il semble que les phénomènes ne sont pas encore bien compris [240].

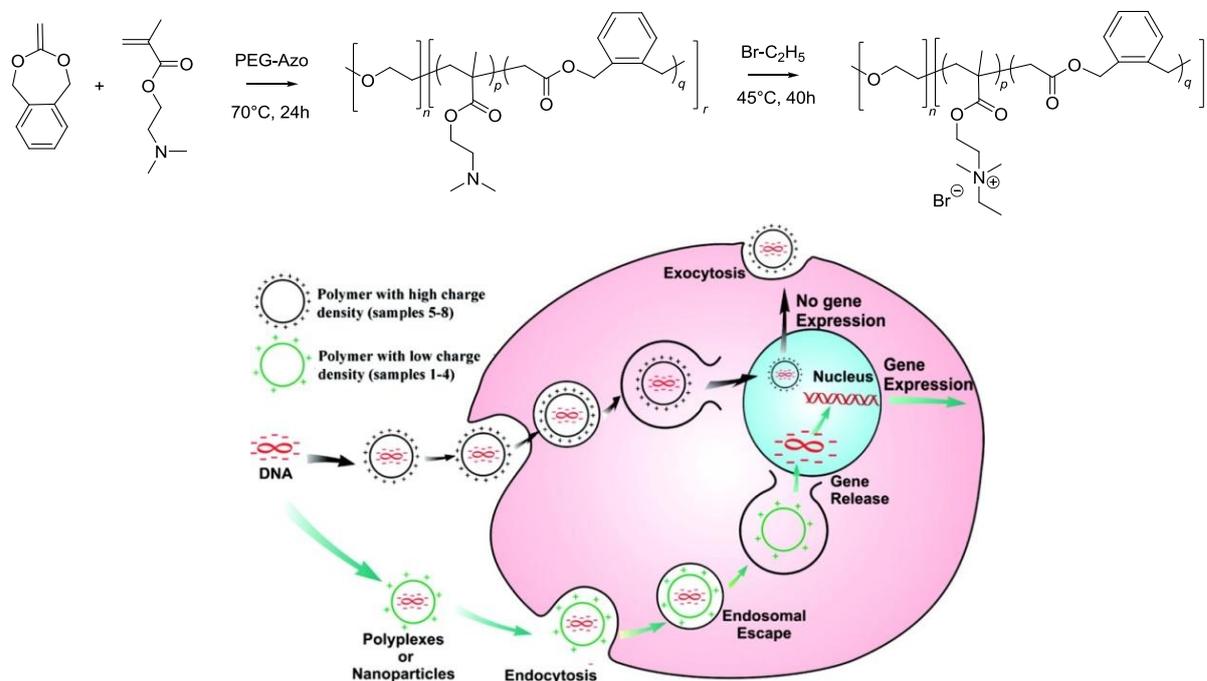


Figure 101 : Synthèse de PEG-b-ionomère dégradables et schéma d'activité [239]

III.6.3.2. INGENIERIE TISSULAIRE

Quelques études ont porté sur le développement d'hydrogels dont l'application majeure visée est l'ingénierie tissulaire. Les premiers gels sont réalisés par copolymérisation du NIPAm avec le monomère **C7** et environ 0,5% massique de N,N'-méthylènebisacrylamide (Figure 102a). Le comportement des matériaux obtenus est intéressant car il montre une plus forte dégradation enzymatique à basse température due à un plus fort gonflement du gel en dessous de la LCST [241].

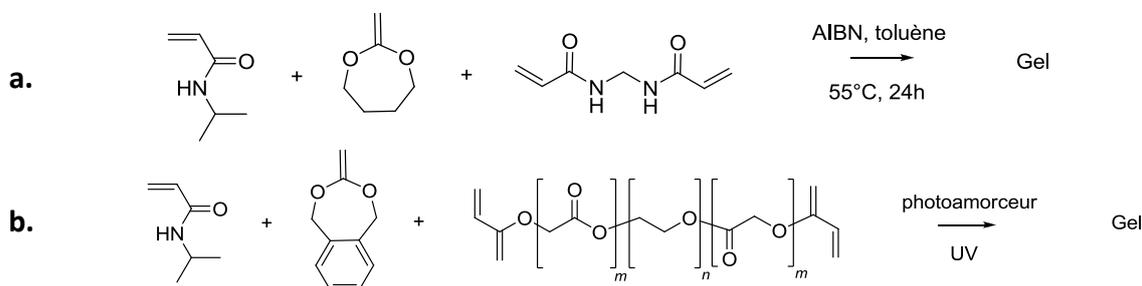


Figure 102 : Synthèses de gels réticulés dégradables à base de NIPAm et de CKA

D'après ces premiers travaux, l'équipe de Matyjaszewski réalise une étude plus complète de copolymérisation du monomère **C7B** avec le NIPAm et la réalisation de gels par l'introduction d'un agent réticulant à base de PEG (Figure 102b). Il est montré que la LCST diminue avec la quantité de monomère CKA introduit ; elle est toujours inférieure à la température du corps et reste proche de l'ambiante jusqu'à 8% de **C7B**. De plus, les produits de

dégradations ne sont pas toxiques, et l'introduction d'une séquence peptidique GRGDS permet d'améliorer les propriétés d'adhésion des cellules [215].

En utilisant cette même stratégie mais en utilisant 3% d'un agent réticulant de type PCL-PEG-PCL, Galperin effectue la copolymérisation du monomère **C7** avec le NIPAm et va encore plus loin en réalisant des matériaux poreux par la technique de templating direct (Figure 103). En faisant varier la taille des billes de PMMA (de 35 à 188µm de diamètre), la taille des pores des matériaux est ajustée (cf ci-contre, des pores de 55µm de diamètre). Grâce aux propriétés spécifiques du NIPAm, le matériau augmente de volume en passant de 25 à 37°C et les pores rétrécissent de 50 à 70% de leur volume. Ainsi, les auteurs piègent des cellules NIH3T3 (fibroblastes) dans le matériau. Enfin, la dégradation du matériau est plus lente à température du corps ce qui est un avantage pour ce type d'applications [242].

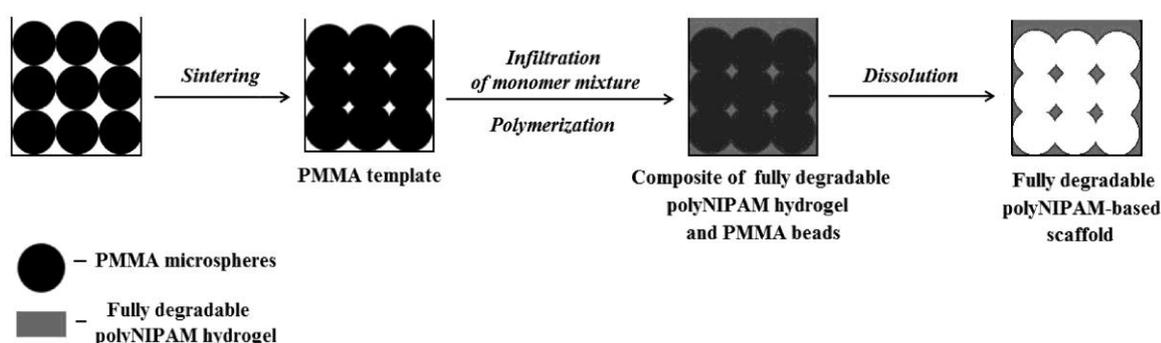
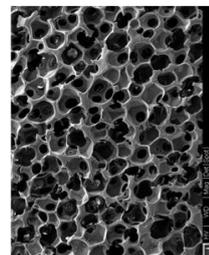


Figure 103: Réalisation de scaffold à base d'hydrogel de poly(NIPAm-co-C7) par la technique "sphere-templating" [242]

Avec un aspect plus généraliste, l'équipe de Grabe a présenté la synthèse de copolymères à bloc P(MMA-co-C7)-b-PCL-b-P(MMA-co-C7) en partant d'un macroamorceur azoïque de PCL. La variation de la taille des blocs et de la composition permet de modifier les propriétés mécaniques et thermiques (T_g , cristallinité) et donne ainsi accès à des élastomères dégradables pour des applications potentielles dans le biomédical [243].

Enfin, tout à fait récemment, une étude a consisté à la copolymérisation de méthacrylate de glycidyle avec le monomère **C7** afin d'obtenir un polyester possédant des fonctions époxyde, utiles pour le greffage de molécules d'intérêt (Figure 104). Les auteurs se sont intéressés à greffer de l'héparine car c'est un agent anticoagulant qui permet généralement une bonne interaction avec les cellules et ainsi une meilleure adhésion de celles-ci sur le matériau [244].

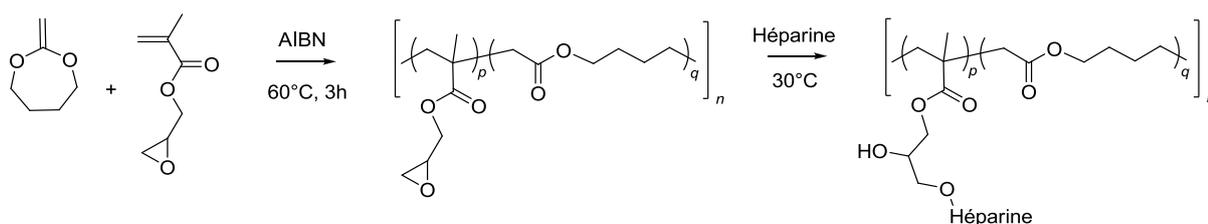
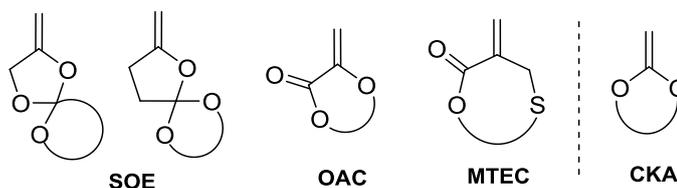


Figure 104: Synthèse de polyester fonctionnalisé par de l'héparine

IV. CONCLUSION ET OBJECTIFS

A travers ce premier chapitre bibliographique, nous avons pu voir que la R-ROP présente un grand potentiel pour la synthèse de polymères contenant des fonctions chimiques dans le squelette principal. Toutefois, il est clair que cette technique présente également de nombreuses difficultés concernant particulièrement la structure des polymères obtenus qui est très variable selon les monomères d'une même famille. La grande quantité de travaux réalisée dans le domaine n'a pas encore permis de rationaliser clairement les différents mécanismes d'addition-fragmentation présentés bien que quelques règles empiriques ont pu être formulées (voir chapitre suivant).

Parmi les différentes classes de monomères présentées ici, plusieurs permettent l'intégration de fonctions esters dans le polymère : les Spiro-OthoEsters (SOE), les α -Oxyacrylates Cycliques (OAC), les Méthacrylates de thioether cycliques (MTEC) et les Acétals Cycliques de Cétènes (CKA). Toutefois, seuls les CKA permettent l'obtention unique de polyesters aliphatiques. Les autres monomères donnent des structures complexes à cause des faibles taux d'ouverture de cycle et/ou des diverses fonctions intégrées dans la chaîne. Ainsi, la synthèse de polyesters grâce à la R-ROP des CKA a été l'objet d'un grand nombre de travaux qui ont démontré son intérêt à travers les récentes applications.



Néanmoins, on observe que l'utilisation de cette technique est relativement restreinte par rapport aux autres voies de synthèse des polyesters aliphatiques.

- ◆ Cela est dû tout d'abord au manque de rationalisation du mécanisme d'addition-fragmentation qui ne permet pas toujours d'obtenir des polyesters.
- ◆ D'autre part, la faible réactivité des espèces n'autorise pas l'obtention de masses molaires élevées supérieures à 10^4 g.mol⁻¹.
- ◆ Enfin, la copolymérisation des CKA avec des monomères vinyliques n'est pas aisée, ce qui limite grandement les avantages potentiels de la technique.

La majorité des voies de synthèse connues pour réaliser des polyesters aliphatiques est étudiée depuis déjà de nombreuses années (1930/1960). En revanche, la R-ROP est plus récente puisqu'elle date des années 1980. Ainsi, ce n'est pas une technique mature comme peuvent être les techniques de polycondensation ou de ROP qui bénéficient toujours d'avancées régulières. L'état des connaissances de la R-ROP a fortement progressé durant les premières années pour atteindre un plateau actuel caractérisé par des études applicatives basées sur l'utilisation de certains savoirs confirmés (utilisation restreinte à 3-4 monomères). Comme le dit si bien

Colombani dans sa revue traitant des mécanismes d'addition-fragmentation [55], une résurgence de l'intérêt pour ce domaine peut avoir lieu uniquement s'il existe une meilleure compréhension du contrôle moléculaire, rendant alors possibles de nouvelles avancées.



C'est dans ce sens que nous avons voulu étudier le cas des acétals cycliques de cétènes en s'intéressant tout d'abord aux différents verrous que sont la rationalisation du mécanisme d'ouverture de cycles ainsi que la réactivité des CKA, aussi bien en homopolymérisation qu'en copolymérisation. Enfin, dans le but d'ouvrir les différentes techniques de contrôle de la polymérisation à la synthèse de polyesters, nous avons cherché à appliquer la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP) aux CKA.

Pour réaliser ce travail, la stratégie adoptée a consisté à coupler des travaux expérimentaux –mêlant synthèse de monomères et étude de leur polymérisation– avec des travaux théoriques constitués de calculs de chimie quantique ainsi que de modélisation cinétique.

V. BIBLIOGRAPHIE

1. Coulembier, O., et al., *From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β -malic acid) derivatives*. Progress in polymer Science, 2006. **31**: p. 723-747.
2. Edwards, K.A., *BASF Biodegradable Plastics Overview*. 2010.
3. <http://en.european-bioplastics.org/>. [cited.
4. Vert, M., et al., *Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*. Pure and Applied Chemistry, 2012. **84**(2): p. 377-410.
5. Lavender Law, K., et al., *Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre*. Science, 2010. **329**(5996): p. 1185-1188.
6. Moore, C.J., et al., *A Comparison of Plastic and Plankton in the North Pacific Central Gyre*. Marine Pollution Bulletin, 2001. **42**(12): p. 1297-1300.
7. Boerger, C.M., et al., *Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre*. Marine Pollution Bulletin, 2010. **60**(12): p. 2275-2278.
8. Vert, M., *Aliphatic Polyesters: Great Degradable Polymers That Cannot Do Everything*. Biomacromolecules, 2004. **6**(2): p. 538-546.
9. Rutot, D. and P. Dubois, *Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?* Chimie nouvelle, 2004. n°86: p. 66-75.
10. Mühlaupt, R., *Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013. **214**(2): p. 159-174.
11. Wu, D., et al., *Design and Preparation of Porous Polymers*. Chemical Reviews, 2012. **112**(7): p. 3959-4015.
12. Zhang, Y., et al., *A Novel Route to Thermosensitive Polymeric Core-Shell Aggregates and Hollow Spheres in Aqueous Media*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(4): p. 695-699.
13. Matsen, M.W. and F.S. Bates, *Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers*. Macromolecules, 1996. **29**(23): p. 7641-7644.
14. Botiz, I. and S.B. Darling, *Optoelectronics using block copolymers*. Materials Today, 2010. **13**(5): p. 42-51.
15. Jackson, E.A. and M.A. Hillmyer, *Nanoporous Membranes Derived from Block Copolymers: From Drug Delivery to Water Filtration*. ACS Nano, 2010. **4**(7): p. 3548-3553.
16. Gorzolnik, B., et al., *Novel Functional Mesoporous Materials Obtained from Nanostructured Diblock Copolymers*. Macromolecular Symposia, 2010. **287**(1): p. 127-134.
17. Grande, D., et al., *Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: From the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuring and their selective degradation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **140**(1-3): p. 34-39.
18. Phillip, W.A., et al., *Self-Assembled Block Copolymer Thin Films as Water Filtration Membranes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(3): p. 847-853.
19. Majdoub, R., et al., *Original route to polylactide-polystyrene diblock copolymers containing a sulfonyl group at the junction between both blocks as precursors to functional nanoporous materials*. Reactive and Functional Polymers, 2012. **72**(8): p. 495-502.
20. Sanders, R.-J., et al., *Characterization of the human ω -oxidation pathway for ω -hydroxy-very-long-chain fatty acids*. The FASEB Journal, 2008. **22**(6): p. 2064-2071.
21. Coulembier, O., et al., *From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β -malic acid) derivatives*. Progress in polymer Science, 2006. **31**(8): p. 723-747.
22. Dechy-Cabaret, O., B. Martin-Vaca, and D. Bourissou, *Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide*. Chemical Reviews, 2004. **104**(12): p. 6147-6176.
23. Albertsson, A.-C. and I.K. Varma, *Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications*. Biomacromolecules, 2003. **4**(6): p. 1466-1486.
24. Langer, R. and J.P. Vacanti, *Tissue engineering*. Science, 1993. **260**(5110): p. 920-926.
25. Pertici, V., et al., *The use of poly(N-[2-hydroxypropyl]-methacrylamide) hydrogel to repair a T10 spinal cord hemisection in rat: a behavioural, electrophysiological and anatomical examination*. Asn Neuro, 2013. **5**(2): p. 149-166.
26. Clement, B., et al., *Poly(D,L-Lactide)-block-Poly(2-Hydroxyethyl Acrylate) Block Copolymers as Potential Biomaterials for Peripheral Nerve Repair: in vitro and in vivo Degradation Studies*. Macromolecular Bioscience. **11**(9): p. 1175-1184.
27. Shin, H., et al., *In vivo bone and soft tissue response to injectable, biodegradable*

- oligo(poly(ethylene glycol) fumarate) hydrogels*. Biomaterials, 2003. **24**(19): p. 3201-3211.
28. Nicolas, J., et al., *Design, functionalization strategies and biomedical applications of targeted biodegradable/biocompatible polymer-based nanocarriers for drug delivery*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(3): p. 1147-1235.
 29. Zhang, C., et al., *Folate-mediated poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyoctanoate) nanoparticles for targeting drug delivery*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2010. **76**(1): p. 10-16.
 30. Kim, T.-Y., et al., *Phase I and Pharmacokinetic Study of Genexol-PM, a Cremophor-Free, Polymeric Micelle-Formulated Paclitaxel, in Patients with Advanced Malignancies*. Clinical Cancer Research, 2004. **10**(11): p. 3708-3716.
 31. Reddy, C.S.K., et al., *Polyhydroxyalkanoates: an overview*. Bioresource Technology, 2003. **87**(2): p. 137-146.
 32. Lenz, R.W. and R.H. Marchessault, *Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology*. Biomacromolecules, 2004. **6**(1): p. 1-8.
 33. Williams, S.F., D.P. Martin, and F.A. Skraly, *Medical devices and applications of polyhydroxyalkanoate polymers*, I. Metabolix, Editor. 2005: United States.
 34. Jacquel, N., et al., *Isolation and purification of bacterial poly(3-hydroxyalkanoates)*. Biochemical Engineering Journal, 2008. **39**(1): p. 15-27.
 35. Avérous, L., *Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review*. Journal of Macromolecular Science, Part C, 2004. **44**(3): p. 231-274.
 36. Laycock, B., et al., *The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates*. Progress in polymer Science, 2013. **38**(3-4): p. 536-583.
 37. Okada, M., *Chemical syntheses of biodegradable polymers*. Progress in polymer Science, 2002. **27**(1): p. 87-133.
 38. Jacquel, N., et al., *Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(24): p. 5301-5312.
 39. Quentin, J.-P., *Polycondensation des polyesters saturés*. Techniques de l'Ingénieur, 2004. [J 5 850]: p. 1-12.
 40. Shirahama, H., et al., *Synthesis and enzymatic degradation of high molecular weight aliphatic polyesters*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**(3): p. 340-347.
 41. Takiyama, E., et al., *Method of producing a high molecular weight aliphatic polyester and film thereof*. 1995: US.
 42. Müller, R.J., et al., *Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **59**(1-3): p. 203-208.
 43. Witt, U., et al., *Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates*. Chemosphere, 2001. **44**(2): p. 289-299.
 44. Kamber, N.E., et al., *Organocatalytic Ring-Opening Polymerization*. Chemical Reviews, 2007. **107**(12): p. 5813-5840.
 45. Lecomte, P. and C. Jérôme, *Recent Developments in Ring-Opening Polymerization of Lactones*, in *Synthetic Biodegradable Polymers*. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 173-217.
 46. Stjerndahl, A., A.F. Wistrand, and A.-C. Albertsson, *Industrial Utilization of Tin-Initiated Resorbable Polymers: Synthesis on a Large Scale with a Low Amount of Initiator Residue*. Biomacromolecules, 2007. **8**(3): p. 937-940.
 47. Bourissou, D., et al., *Controlled Cationic Polymerization of Lactide*. Macromolecules, 2005. **38**(24): p. 9993-9998.
 48. Tschan, M.J.L., et al., *Synthesis of biodegradable polymers from renewable resources*. Polymer Chemistry, 2012. **3**(4): p. 836-851.
 49. <http://www.icis.com/Articles/2010/10/25/9402443/bioplastic-development-increases-with-new-applications.html>.
 50. Mecking, S., *Nature or Petrochemistry? - Biologically Degradable Materials* Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**: p. 1078-1085.
 51. Mizutani, M., K. Satoh, and M. Kamigaito, *Metal-Catalyzed Radical Polyaddition for Aliphatic Polyesters via Evolution of Atom Transfer Radical Addition into Step-Growth Polymerization*. Macromolecules, 2009. **42**(2): p. 472-480.
 52. Mizutani, M., K. Satoh, and M. Kamigaito, *Metal-Catalyzed Simultaneous Chain- and Step-Growth Radical Polymerization: Marriage of Vinyl Polymers and Polyesters*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(21): p. 7498-7507.
 53. Mizutani, M., et al., *Design and Synthesis of Self-Degradable Antibacterial Polymers by Simultaneous Chain- and Step-Growth Radical Copolymerization*. Biomacromolecules, 2012. **13**(5): p. 1554-1563.
 54. Sanda, F. and T. Endo, *Radical Ring-Opening Polymerization*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2001. **39**: p. 265-276

55. Colombani, D., *Driving forces in free radical addition-fragmentation processes*. Progress in polymer Science, 1999. **24**: p. 425-480.
56. Bailey, W.J., *Free Radical Ring-Opening Polymerization*. Polymer Journal, 1985. **17**(1): p. 85-95.
57. Bailey, W.J., *Ring-opening polymerization, in Comprehensive Polymer Science; Chain polymerization, Part I*, B.J.e. Allen G, Editor. 1989. p. 283-320.
58. Endo, T. and K. Morino, *Molecular Design and Polymerization Behavior of Monomers Polymerizable via Radical Ring-opening, in Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in Atrp*. 2009, Amer Chemical Soc: Washington. p. 33-48.
59. Klemm, E. and T. Schulze, *Ring-opening polymerization of heterocycles bearing substituted and unsubstituted exo-methylene groups – a review*. Acta Polym., 1999. **50**: p. 1-19.
60. Errede, L.A., *The Chemistry of Xylylenes. X. Some Polymers and Telomers of Spiro-di-o-xylylene*. Journal of Polymer Science, 1961. **49**: p. 253.
61. Volkenburgh, R.V., et al., *A Synthesis of Vinylcyclopropane*. Journal of the American Chemical Society, 1949. **71**: p. 3595-3597.
62. Takahashi, T. and I. Yamashita, *1,5-Polymerization of vinylcyclopropane*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1965. **3**(4): p. 251-255.
63. Takahashi, T., *Polymerization of vinylcyclopropanes. II*. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1968. **6**(2): p. 403-414.
64. Endo, T., et al., *Radical ring-opening polymerization behavior of 1,1-disubstituted-2-vinylcyclopropanes*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1989. **27**(4): p. 1435-1438.
65. Moszner, N., et al., *Synthesis and polymerization of vinylcyclopropanes*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1999. **200**(10): p. 2173-2187.
66. Singha, N.K., et al., *Copper-mediated controlled radical ring-opening polymerization (RROP) of a vinylcycloalkane*. Chem. Commun, 2008: p. 3049-3051.
67. Endo, T. and Y. Hiraguri, *Synthesis and Radical Ring-opening Polymerization of 1,2-Dicarbomethoxy-3-vinylcyclobutane*. Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, 1989. **27**: p. 333-337
68. Hall, H.K., et al., *Synthesis and polymerization of bridgehead-substituted bicyclobutanes*. Journal of the American Chemical Society, 1971. **93**(1): p. 121-130.
69. Hall, H.K., et al., *Synthesis and polymerization of 1-bicyclobutanecarbonitriles*. Journal of the American Chemical Society, 1971. **93**(1): p. 110-120.
70. Hall, H.K. and P. Ykman, *ADDITION POLYMERIZATION OF CYCLOBUTENE AND BICYCLOBUTANE MONOMERS*. Macromolecular Reviews Part D-Journal of Polymer Science, 1976. **11**: p. 1-45.
71. Drujon, X., et al., *SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF ALKYL 1-BICYCLOBUTANECARBOXYLATES*. Macromolecules, 1993. **26**(6): p. 1199-1205.
72. Collette, J.W., D.M. Gale, and M.G. Belletete, *EFFECT OF CYCLOBUTANE CARBONITRILE RINGS ON THE GLASS-TRANSITION TEMPERATURE OF VINYL CO-POLYMERS*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1980. **18**(3): p. 1071-1078.
73. Bailey, W.J. and T. Endo, *RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION AND CO-POLYMERIZATION WITH EXPANSION IN VOLUME*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium, 1978(64): p. 17-26.
74. Thompson, V.P., E.F. Williams, and W.J. Bailey, *DENTAL RESINS WITH REDUCED SHRINKAGE DURING HARDENING*. Journal of Dental Research, 1979. **58**(5): p. 1522-1532.
75. Bodenbenner, K., *Über spirocyclischer Othoester*. Ann., 1959. **623**: p. 183-191.
76. Bailey W, J. and L. Sun R, *The polymerization of a spiro ortho ester*. Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 1972. **13**(1): p. 281-286.
77. Endo, T. and W.J. Bailey, *SYNTHESIS OF MONOMERS EXPANDING ON POLYMERIZATION - SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 3-METHYLENE-1,5,7,11-TETRAOXASPIRO[5.5]UNDECANE*. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, 1975. **176**(10): p. 2897-2903.
78. Endo, T. and W.J. Bailey, *RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 3,9-DIMETHYLENE-1,5,7,11-TETRAOXASPIRO-[5,5]UNDECANE*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, 1975. **13**(4): p. 193-195.
79. Endo, T. and W.J. Bailey, *SYNTHESIS AND RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF SPIRO O-CARBONATES*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1975. **13**(11): p. 2525-2530.
80. Endo, T. and W.J. Bailey, *SYNTHESIS AND RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-1,4,6-TRIOXASPIRO[4,4]NONANE*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, 1980. **18**(1): p. 25-27.

81. Maillard, B., M. Cazaux, and R. Lalande, *Additions radicalaires. VII. Addition du dioxolanne-1,3 et des méthyl-2 et diméthyl-2,2 dioxolannes-1,3 à l'octène-1*. Bulletin de la Société Chimique de France, 1971. **2**: p. 467-475.
82. Maillard, B., M. Cazaux, and R. Lalande, *Additions radicalaires. XI. Addition de dioxolannes au β -pinène*. Bulletin de la Société Chimique de France, 1973. **4**: p. 1368-1372.
83. Maillard, B., M. Cazaux, and R. Lalande, *Additions radicalaires. XIII. Addition de dioxannes-1,3 à l'octène-1*. Bulletin de la Société Chimique de France, 1975. **1-2**: p. 183-187.
84. McElvain, S.M. and M.J. Curry, *Ketene acetals. XIX. 2-methylene-1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes*. Journal of the American Chemical Society, 1948. **70**: p. 3781-3786.
85. McElvain, S.M. and C.L. Aldridge, *Ketene acetals. XXXI. Dimethylketene ethyleneacetal*. Journal of the American Chemical Society, 1953. **75**: p. 3993-3996.
86. Bailey, W.J., Z. Ni, and S.-R. Wu, *Synthesis of Poly- ϵ -Caprolactone via a Free Radical Mechanism. Free Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-Dioxepane*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1982. **20**: p. 3021-3030.
87. Moszner, N., F. Zeuner, and V. Rheinberger, *POLYMERIZATION OF CYCLIC MONOMERS .1. RADICAL POLYMERIZATION OF UNSATURATED SPIRO ORTHOCARBONATES*. Macromolecular Rapid Communications, 1995. **16**(9): p. 667-672.
88. Sanda, F., T. Takata, and T. Endo, *RADICAL POLYMERIZATION OF 3,9-DIMETHYLENE-1,5,7,11-TETRAOXASPIRO[5.5]UNDECANE - STUDY OF THE STRUCTURE OF THE POLYMER AND MECHANISM OF POLYMERIZATION*. Macromolecules, 1993. **26**(4): p. 729-736.
89. Sanda, F., T. Takata, and T. Endo, *SYNTHESIS AND RADICAL POLYMERIZATION OF SPIROORTHOCARBONATES BEARING EXOMETHYLENE GROUPS*. Macromolecules, 1993. **26**(4): p. 737-743.
90. Sanda, F., T. Takata, and T. Endo, *SYNTHESIS AND RADICAL POLYMERIZATION OF SPIRO ORTHOCARBONATES BEARING EXOMETHYLENE GROUPS*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1994. **32**(2): p. 323-332.
91. Sugiyama, J., T. Yokozawa, and T. Endo, *PREPARATION AND RADICAL POLYMERIZATION OF SPIROORTHOCARBONATE HAVING 1,3-DIOXOLANE SKELETON*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1990. **28**(12): p. 3529-3532.
92. Tagoshi, H. and T. Endo, *RADICAL POLYMERIZATION OF UNSATURATED SPIROORTHOCARBONATE*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1989. **27**(4): p. 1415-1418.
93. Stansbury, J.W., *SYNTHESIS AND EVALUATION OF NEW OXASPIRO MONOMERS FOR DOUBLE RING-OPENING POLYMERIZATION*. Journal of Dental Research, 1992. **71**(7): p. 1408-1412.
94. Endo, T., et al., *PREPARATION AND RING-OPENING POLYMERIZATION OF UNSATURATED SPIRO ORTHO-ESTERS*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1981. **19**(5): p. 1283-1286.
95. Han, Y.K. and S.K. Choi, *SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 8,9-BENZO-2-METHYLENE-1,4,6-TRIOXASPIRO[4,4]NONANE (BMTN)*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1983. **21**(2): p. 353-364.
96. Bailey, W.J., et al., *Ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals and unsaturated cyclic spiro ortho-esters*. makromol. Chem., Macromol. Symp., 1991. **42**: p. 195-203.
97. Pan, C.Y., S.X. Lu, and W.J. Bailey, *INVESTIGATION OF THE POLYMERIZATION MECHANISM OF 4'-METHYLENESPIRO[2-BENZOFURAN-2,2'-(1,3-DIOXOLANE)]*. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, 1987. **188**(7): p. 1651-1658.
98. Pan, C., Y. Wang, and W. Huang, *FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2-METHYL-7-METHYLENE-1,4,6-TRIOXASPIRO[4.4]NONANE*. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications, 1986. **7**(10): p. 627-632.
99. Pan, C.Y., Y. Wang, and W.J. Bailey, *SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 2-BUTYL-7-METHYLENE-1,4,6-TRIOXASPIRO(4,4)NONANE*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1988. **26**(10): p. 2737-2747.
100. Goodman, M. and A. Abe, *Coupled vinyl and acetal ring-opening polymerization*. Journal of Polymer Science: Part A, 1964. **2**(8): p. 3471-3490.
101. Fukuda, H., M. Hirota, and Y. Nakashima, *SPONTANEOUS COPOLYMERIZATION OF 4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANES WITH MALEIC-ANHYDRIDE*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1982. **20**(6): p. 1401-1409.
102. Pan, C.Y., et al., *COPOLYMERIZATION OF 2-PHENYL-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE WITH METHYL-METHACRYLATE AND ACRYLONITRILE*. Journal of Macromolecular Science-Chemistry, 1988. **A25**(1): p. 27-40.
103. Pan, C.Y., Z. Wu, and W.J. Bailey, *PREPARATION AND POLYMERIZATION OF 2-PHENYL-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, 1987. **25**(6): p. 243-248.

104. Cho, I., et al., *PHOTOINITIATED FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2-PHENYL-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE*. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications, 1991. **12**(2): p. 141-146.
105. Gong, M.S., S.I. Chang, and I. Cho, *SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 2-METHOXY-4-METHYLENE-2-PHENYL-1,3-DIOXOLANE*. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications, 1989. **10**(5): p. 201-205.
106. Morariu, S., E.C. Buruiana, and B.C. Simionescu, *FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2-(O-CHLOROPHENYL)-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE*. Polymer Bulletin, 1993. **30**(1): p. 7-12.
107. Morariu, S., G. Surpateanu, and B.C. Simionescu, *THEORETICAL-STUDY OF FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2-(O-CHLOROPHENYL)-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE - A MOLECULAR AND QUANTUM-MECHANICS APPROACH*. Macromolecular Theory and Simulations, 1994. **3**(2): p. 523-531.
108. Hiraguri, Y. and T. Endo, *Novel synthesis of a polyketone via radical ring-opening polymerization of 2,2-diphenyl-4-methylene-1,3-dioxolane*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**: p. 3779-3780.
109. Hiraguri, Y. and T. Endo, *EFFECT OF TEMPERATURE ON RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2,2-DIPHENYL-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1989. **27**(6): p. 2135-2138.
110. Hiraguri, Y. and T. Endo, *SYNTHESIS AND RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2,2-DIPHENYL-4-METHYLENE-5-METHYL-1,3-DIOXOLANE, ALTERNATING COPOLYMER OF PROPYLENE, AND CARBON-MONOXIDE*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1992. **30**(4): p. 689-690.
111. Hiraguri, Y. and T. Endo, *Preparation and Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Substituted-4-Methylene-1,3-Dioxolanes*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1989. **27**: p. 4403-4411
112. Hiraguri, Y. and T. Endo, *SYNTHESIS AND RADICAL POLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-1,4-DIOXASPIRO-6,7-8,9-DIBENZO[4.4]NONA-6,8-DIENE*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1990. **28**(10): p. 2881-2883.
113. Hiraguri, Y., T. Sugizaki, and T. Endo, *SUBSTITUENT EFFECTS ON RADICAL POLYMERIZATION BEHAVIOR OF 2,2-(4,4'-DISUBSTITUTED-DIPHENYL)-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANES*. Macromolecules, 1990. **23**(1): p. 1-5.
114. Ishikawa, T., et al., *Incorporation of Ketone Groups into Poly(4-hydroxystyrene)s Main Chain by Radical Copolymerization of 4-(tert-Butoxy)styrene and 2,2-Diphenyl-4-methylene-1,3-dioxolane and Their Photocission*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2010. **48**: p. 4344-4350.
115. Ishikawa, T., et al., *Incorporation of ketone groups into poly(4-hydroxystyrene)s main chain by radical copolymerization of 2,2-diphenyl-4-methylene-1,3-dioxolane with O-protected hydroxystyrenes and their photodegradable behavior*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(24): p. 5142-5151.
116. Reina, S.F. and E. Klemm, *Cyclic seven-membered vinyl acetals - investigation on synthesis and polymerization*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998. **199**(4): p. 563-567.
117. Likhterov, V.R., V.S. Etlis, and L.A. Ternoskoi, *SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 5-METHYLENE-1,3-DIOXOLAN-4-ONES*. Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii, 1985(10): p. 1316-1318.
118. Bailey, W.J. and P.-Z. Feng, *Free radical ring-opening polymerization of cyclic acrylates*. American Chemical Society. Division of polymer chemistry preprint, 1987. **28**(1): p. 154-155.
119. Bailey, W.J., et al., *Recent advances in free-radical ring-opening polymerization*. Journal of Macromolecular Science - Chemistry, 1988. **A25**(5-7): p. 781-798.
120. Feng, P., *Free radical ring opening polymerization of cyclic acrylates*. Chinese Journal of Polymer Science, 1992. **10**(4): p. 350-355.
121. Zeuner, E., N. Moszner, and V. Rheinberger, *SYNTHESIS AND POLYMERIZATION BEHAVIOR OF 2-ARYL-5-METHYLENE-1,3-DIOXOLAN-4-ONES AND ARYLBIS(5-METHYLENE-1,3-DIOXOLAN-2-YL-4-ON)ES*. Journal Fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung, 1995. **337**(6): p. 478-485.
122. Feng, P., *SYNTHESIS AND FREE RADICAL POLYMERIZATION OF 2-OXO-3-METHYLENE-5-PHENYL-1,4-DIOXAN*. Chinese Journal of Polymer Science, 1993. **11**(2): p. 153-157.
123. Sidney, L.N., S.E. Shaffer, and W.J. Bailey, *SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF ALPHA-METHYLENEOXETHANE AND 2-METHYLENEOXATHIOLANE*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1981. **182**(AUG): p. 91-POLY.
124. Bailey, W.J., et al., *FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION*. Journal of Macromolecular Science-Chemistry, 1984. **A21**(13-1): p. 1611-1639.
125. Cho, I., *New ring-opening polymerizations for copolymers having controlled microstructures*.

- Progress in polymer Science, 2000. **25**(8): p. 1043-1087.
126. Cho, I., S.K. Kim, and M.H. Lee, *EXPLORATORY RING-OPENING POLYMERIZATION .13. RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2-VINYL CYCLIC SULFONES*. Journal of Polymer Science-Polymer Symposia, 1986(74): p. 219-226.
127. Tanaka, S., Y. Furusho, and T. Endo, *Radical ring-opening polymerization of five-membered cyclic vinyl sulfone using p-toluenesulfonyl halides*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2013. **51**(1): p. 222-227.
128. Cho, I. and M.H. Lee, *EXPLORATORY RING-OPENING POLYMERIZATION .14. SYNTHESIS OF 2-VINYLTHTIEPANE-1,1-DIOXIDE AND ITS RING-OPENING POLYMERIZATION*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, 1987. **25**(8): p. 309-311.
129. Cho, I. and S.Y. Choi, *RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2-METHYL-2-VINYL-1,3-DITHIANE-1,1,3,3-TETROXIDE*. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications, 1991. **12**(7): p. 399-402.
130. Evans, R.A., et al., *NEW FREE-RADICAL RING-OPENING ACRYLATE MONOMERS*. Macromolecules, 1994. **27**(26): p. 7935-7937.
131. Chaumont, P., et al., *Synthesis, characterization and hydrolysis of poly[styrene-co-(6-methylene-1,4-oxathiepane-7-one)] and poly[styrene-co-(6-methylene-5-methyl-1,4-oxathiepane-7-one)]*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998. **199**(11): p. 2577-2582.
132. Phelan, M., et al., *Mechanism and kinetics of the free radical ring-opening polymerization of cyclic allylic sulfide lactones*. Polymer, 2005. **46**: p. 12046-12056.
133. Paulusse, J.M.J., et al., *Free Radical Polymers with Tunable and Selective Bio- and Chemical Degradability*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(28): p. 9805-9812.
134. Evans, R.A. and E. Rizzardo, *Free-Radical Ring-Opening Polymerization of Cyclic Allylic Sulfides*. Macromolecules, 1996. **29**(22): p. 6983-6989.
135. Evans, R.A. and E. Rizzardo, *Free-Radical Ring-Opening Polymerization of Cyclic Allylic Sulfides. 2. Effect of Substituents on Seven- and Eight-Membered Ring Low Shrink Monomers*. Macromolecules, 2000. **33**(18): p. 6722-6731.
136. Evans, R.A. and E. Rizzardo, *Free radical ring-opening polymerization of cyclic allylic sulfides: Liquid monomers with low polymerization volume shrinkage*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001. **39**(1): p. 202-215.
137. Harrisson, S., et al., *Chain transfer in the sulfur-centered free radical ring-opening polymerization of 3-methylene-6-methyl-1,5-dithiacyclooctane*. Macromolecules, 2000. **33**(26): p. 9553-9560.
138. Phelan, M., et al., *Addition-Fragmentation Chain Transfer to Polymer in the Free Radical Ring-Opening Polymerization of an Eight-membered Cyclic Allylic Sulfide Monomer*. Macromolar Theory and Simulations, 2005. **14**: p. 109-116.
139. Harrisson, S., et al., *Copolymerization behavior of 7-methylene-2-methyl-1,5-dithiacyclooctane: Reversible cross-propagation*. Macromolecules, 2001. **34**(12): p. 3869-3876.
140. Cho, I. and K.Y. Song, *Radical ring-opening polymerization of 10-methylene-9,10-dihydroanthryl-9-spirocyclopropane*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1994. **32**(9): p. 1789-1791.
141. Mori, H., S. Masuda, and T. Endo, *Ring-Opening RAFT Polymerization Based on Aromatization as Driving Force: Synthesis of Well-Defined Polymers Containing Anthracene Units in the Main Chain*. Macromolecules, 2006. **39**: p. 5976-5978.
142. Murata, K., *Polymerization of 1,2-epoxy-3-butene and its graft copolymerization to polyethylene by γ -radiation*. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1972. **10**(12): p. 3673-3677.
143. Cho, I. and J.B. Kim, *EXPLORATORY RING-OPENING POLYMERIZATION .8. RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF 2-PHENYL-3-VINYLOXIRANE - A C-C BOND SCISSION POLYMERIZATION OF THE EPOXIDE RING*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, 1983. **21**(6): p. 433-436.
144. Endo, T., et al., *RADICAL COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND 2-PHENYL-3-VINYLOXIRANE*. Journal of Applied Polymer Science, 1989. **37**(7): p. 1815-1820.
145. Koizumi, T., Y. Nojima, and T. Endo, *Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Phenyl-3-vinyloxirane Derivatives Having a Methyl Group on the Vinyl Function*. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1993. **31**: p. 3489-3492
146. Endo, T. and N. Kanda, *SYNTHESES OF 2-PHENYL-3-VINYLOXIRANE DERIVATIVES THAT UNDERGO RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1985. **23**(7): p. 1931-1938.
147. Ueda, M., et al., *POLYMERIZATION OF "ALPHA-METHYLENE-N-METHYLPYRROLIDONE*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1983. **21**(4): p. 1139-1149.
148. Iskander, G.M., T.R. Ovenell, and T.P. Davis, *Synthesis and properties of poly(1-alkyl-3-methylene-2-pyrrolidone)s*. Macromolecular

- Chemistry and Physics, 1996. **197**(10): p. 3123-3133.
149. Cho, I. and T.W. Lee, *RADICAL POLYMERIZATION OF 4-METHYLENE-1,3-DIOXOLAN-2-ONE AND ITS HYDROLYZED WATER-SOLUBLE POLYMER*. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications, 1989. **10**(9): p. 453-456.
150. Ueda, M., et al., *RADICAL POLYMERIZATION OF 4-METHYLENE-4H-1,3-BENZODIOXIN-2-ONES - CYCLIC ALPHA-SUBSTITUTED STYRENES*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1993. **31**(7): p. 1895-1902.
151. Ueda, M., et al., *SYNTHESIS AND HOMOPOLYMERIZATION KINETICS OF ALPHA-METHYLENE-DELTA-VALEROLACTONE, AN EXO-METHYLENE CYCLIC MONOMER WITH A NONPLANAR RING-SYSTEM SPANNING THE RADICAL CENTER*. Macromolecules, 1983. **16**(8): p. 1300-1305.
152. Stansbury, J.W. and J.M. Antonucci, *EVALUATION OF METHYLENE LACTONE MONOMERS IN DENTAL RESINS*. Dental Materials, 1992. **8**(4): p. 270-273.
153. McElvain, S.M., H.I. Anthes, and S.H. Shapiro, *Ketene acetals. XI. The pyrolysis of ketene acetals and othoesters*. Journal of the American Chemical Society, 1942. **64**(11): p. 2525-2531.
154. Argade, A.B. and B.R. Joglekar, *A short and simple synthesis of ketene acetals*. Synthetic communications, 1993. **23**(14): p. 1979-1984.
155. Petasis, N.A. and S.-P. Lu, *Methylenations of heteroatom-substituted carbonyls with dimethyl titanocene*. Tetrahedron Letters, 1995. **36**(14): p. 2393-2396.
156. Crivello, J.V., R. Malik, and Y.L. Lai, *Ketene Acetal Monomers: Synthesis and Characterization*. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1996. **34**: p. 3091-3102.
157. Fukuda, H., M. Hirota, and T. Endo, *Relationship between Reaction Rates and NMR Chemical Shifts in the Reaction of Cyclic Ketene Acetals with Methanol*. Tetrahedron Letters, 1986. **27**(14): p. 1587-1590.
158. Taskinen, E. and M.L. Penttiäinen, *¹³C NMR study of the structures of some acyclic and cyclic ketene acetals*. Tetrahedron, 1978. **34**: p. 2365-2370.
159. Wu, Z., R.R. Stanley, and C.U. Pittman, *Selective Diesterification of Diols through Cyclic Ketene Acetal Intermediates*. The Journal of Organic Chemistry, 1999. **64**(22): p. 8386-8395.
160. Ren, L., C. Speyerer, and S. Agarwal, *Free-Radical Copolymerization Behavior of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Methacrylic Acid via the in Situ Generation of 3-Methyl-1,5-dihydrobenzo[e][1,3]dioxepin-3-yl Methacrylate and 2-(Acetoxymethyl)benzyl Methacrylate*. Macromolecules, 2007. **40**(22): p. 7834-7841.
161. Fukuda, H., M. Hirota, and Y. Nakashima, *Reaction and cationic polymerization of 4-Methyl-2-Methylene-1,3-Dioxolane*. Journal of polymer Science: Polymer Letters Edition, 1983. **21**: p. 171-176.
162. Zhu, P.C. and C.U. Pittman, *Stable polymers from cyclic ketene acetals: Cationic polymerization initiated by acid-washed glassware or acid-washed glass beads*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996. **34**(2): p. 169-174.
163. Zhu, P.C. and J. C. U. Pittman, *The use of carbon black-supported sulfuric acid to initiate the cationic polymerization of cyclic ketene acetals*. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1996. **34**: p. 73-80.
164. Wu, Z., L. Cao, and C.U. Pittman, *Cationic copolymerization of cyclic ketene acetals: The effect of substituents on reactivity*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1998. **36**(6): p. 861-871.
165. Cao, L., Z. Wu, and J. Charles U. Pittman, *Relative Reactivities of Cyclic Ketene Acetals via Cationic 1,2-Vinyl Addition Copolymerization*. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1999. **37**: p. 2841-2852.
166. Cao, L. and C.U. Pittman, *Cationic polymerizations of substituted 2-methylene-1,3-dioxocyclic acetals, 2-methylene-1,3-dithiolane and copolymerization of 2-methylene-1,3-dithiolane with 4-(t-butyl)-2-methylene-1,3-dioxolane1*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999. **37**(15): p. 2823-2840.
167. Wu, Z. and C.U. Pittman, *BF₃-OEt₂-initiated polymerization of 2-methylene-1,3-dioxepanes*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1998. **36**(6): p. 873-881.
168. Liu, Y. and J. Charles U. Pittman, *Cationic Ring-opening Polymerizations of Cyclic Ketene Acetals Initiated by Acids at High Temperatures*. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1997. **35**: p. 3655-3671.
169. Crivello, J.V., Y.L. Lai, and R. Malik, *Ketene acetal monomers: cationic photopolymerization*. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1996. **34**: p. 3103-3120.
170. Bailey, W.J., et al., *Free radical ring-opening polymerization and its use to make biodegradable polymers and functionally terminated oligomers*. Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1986. **6**: p. 81-100.
171. Bailey, W.J., S.-R. Wu, and Z. Ni, *Free Radical Ring-Opening Polymerization of 4-n-Hexyl- and 4-n-Decyl-2-methylene-1,3-dioxolanes*. Journal

- of Macromolecular Science - Chemistry, 1982. **A18(6)**: p. 973-986.
172. Schulze, T. and E. Klemm, *Investigations on free radical polymerization of phenyl-substituted 2-methylene-1,3-dioxanes*. *Angew. Makromol. Chem.*, 1995. **229**: p. 123.
173. Cho, I. and M.S. Gong, *EXPLORATORY RING-OPENING POLYMERIZATION .5. RADICAL RING-OPENING AND CATIONIC POLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-4-PHENYL-1,3-DIOXOLANE*. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters*, 1982. **20(7)**: p. 361-364.
174. Bailey, W.J., S.-R. Wu, and Z. Ni, *Synthesis and Free Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane*. *Makromol. Chem.*, 1982. **183**: p. 1913-1920.
175. Schultze, T., J. Letsch, and E. Klemm, *investigation on Radical polymerization of 2-Methylene-1,3-dioxolanes and 2-Methylene-1,3-oxazolidines*. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 1996. **34**: p. 81-87.
176. Acar, M.H., et al., *SYNTHESIS AND RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION OF AN OPTICALLY-ACTIVE 2-METHYLENE-4-PHENYL-1,3-DIOXOLANE*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1989. **27(13)**: p. 4441-4443.
177. Klemm, E. and T. Schulze, *INVESTIGATIONS ON THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF CYCLIC KETENACETALS*. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 1993. **194(7)**: p. 2087-2094.
178. Hiraguri, Y. and Y. Okiwa, *Synthesis of Copolymers Composed of 2-Methylene-1,3,6-trioxocane and Vinyl Monomers and Their Enzymatic Degradation*. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 1993. **31**: p. 3159-3163.
179. Zhende, N., Bailey, and J. W, *SYNTHESIS AND FREE RADICAL POLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-1,3-DIOXANE DERIVATIVES*. *Acta Polymerica Sinica*, 1987. **1(5)**: p. 379-383.
180. Bailey, W.J., Z. Ni, and S.R. Wu, *Free radical ring-opening polymerization of 4,7-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxepane and 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane*. *Macromolecules*, 1982. **15(3)**: p. 711-714.
181. Endo, T., et al., *Photoinitiated Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-Dioxepane*. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1983. **21**: p. 373-380.
182. Endo, T., et al., *Ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane*. *Makromol. Chem.*, 1985. **186**: p. 1543-1548.
183. Benammar, R., *Contribution à la Synthèse de Polymères Biodégradables - Polymérisation Radicalaire d'Acétals de Cétènes dérivés du Glucose et de l'Acide Tartrique - Essais de Biodégradation* 1998, Université d'Aix-Marseille 1: Marseille.
184. Zeuner, F., N. Moszner, and V. Rheinberger, *Polymerization of cyclic monomers. 5. Synthesis and radical polymerization of 4-methylene-3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octane*. *Journal Fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung*, 1998. **340(1)**: p. 81-83.
185. Schulze, T. and E. Klemm, *CROSS-LINKING COPOLYMERIZATION OF CYCLIC KETENACETALS WITH LOW SHRINKAGE IN VOLUME*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995. **196(2)**: p. 567-572.
186. Moszner, N., et al., *Polymerization of cyclic monomers .3. Synthesis, radical and cationic polymerization of bicyclic 2-methylene-1,3-dioxepanes*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997. **198(3)**: p. 749-762.
187. Plikk, P., et al., *Mapping the Characteristics of the Radical Ring-Opening Polymerization of a Cyclic Ketene Acetal Towards the Creation of a Functionalized Polyester*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2009. **47**: p. 4587-4601
188. Yokozawa, T., R. Hayashi, and T. Endo, *Preparation and radical ring-opening polymerization of exo-methylene substituted cyclic ketene acetals*. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 1990. **28(13)**: p. 3739-3746.
189. Orth, H., *Zur Polymerisation ungesättigter Dioxolane*. *Angewandte Chemie*, 1952. **64(19-20)**: p. 544-553.
190. Schulze, T. and E. Klemm, *NEW ASPECTS BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF A SPIRO KETENACETAL*. *Polymer Bulletin*, 1993. **31(4)**: p. 409-414.
191. Haack, V., R. Kohl, and E. Klemm, *Investigations on synthesis and polymerization of difunctional 7-membered cyclic ketenacetals*. *Polymer Bulletin*, 1997. **39(3)**: p. 271-278.
192. Liu, W., et al., *Free-radical polymerization of dioxolane and dioxane derivatives: Effect of fluorine substituents on the ring opening polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. **42(20)**: p. 5180-5188.
193. Arotcarena, M., *Monomères Polymérisables par Ouverture de Cycle par Réaction d'Addition Fragmentation : Modélisation Moléculaire, Synthèse des Monomères et Etude de la Polymérisation*. 2000, Université Claude Bernard Lyon I.
194. Stenzel, M.H., et al., *Xanthate Mediated Living Polymerization of Vinyl Acetate: A Systematic Variation in MADIX/RAFT Agent Structure*.

- Macromolecular Chemistry and Physics, 2003. **204**(9): p. 1160-1168.
195. Letsch, J. and E. Klemm, *NEW RESULTS OF THE FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1994. **32**(15): p. 2867-2871.
196. Kobayashi, S., et al., *RADICAL POLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-1, 3-DITHIANE*. Journal of Macromolecular Science-Chemistry, 1991. **A28**: p. 1-5.
197. Kobayashi, S., et al., *RADICAL COPOLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-1,3-DITHIANE WITH STYRENE AND METHYL-METHACRYLATE*. Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, 1992. **29**: p. 243-250.
198. Cho, I. and S.K. Kim, *EXPLORATORY RING-OPENING POLYMERIZATION - RING-OPENING POLYMERIZATION OF VINYLKETENE CYCLIC ACETAL*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, 1990. **28**(13): p. 417-421.
199. Fukuda, H., M. Oda, and T. Endo, *POLYMERIZATION OF VINYLKETENE CYCLIC ACETALS*. Macromolecules, 1995. **28**(12): p. 4319-4325.
200. Cho, I.H. and K.Y. Song, *RING-OPENING POLYMERIZATION OF 8-METHYLENE-1,4-DIOXASPIRO[4,5]DECA-6,9-DIENE*. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications, 1993. **14**(7): p. 377-381.
201. Sanda, F., T. Takata, and T. Endo, *VINYLCYCLOPROPANONE CYCLIC ACETAL - A HYBRID MONOMER UNDERGOING RADICAL DOUBLE RING-OPENING POLYMERIZATION*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1993. **31**(10): p. 2659-2662.
202. Okazaki, T., F. Sanda, and T. Endo, *Synthesis and radical ring-opening polymerization behavior of vinylcyclopropane bearing six-membered cyclic acetal moiety*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1996. **34**(10): p. 2029-2035.
203. Sanda, F., T. Takata, and T. Endo, *VINYLCYCLOPROPANONE CYCLIC ACETAL SYNTHESIS, POLYMERIZATION, STRUCTURE OF THE POLYMER AND MECHANISM OF THE POLYMERIZATION*. Macromolecules, 1994. **27**(5): p. 1099-1111.
204. Okazaki, T., et al., *Syntheses and radical ring-opening polymerization behavior of vinylcyclopropanone cyclic acetals having exomethylene and phenyl groups*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1997. **35**(12): p. 2501-2512.
205. Okazaki, T., F. Sanda, and T. Endo, *SYNTHESIS AND RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION BEHAVIOR OF BIFUNCTIONAL VINYLCYCLOPROPANE BEARING A SPIROACETAL MOIETY*. Macromolecules, 1995. **28**(18): p. 6026-6028.
206. Hiraguri, Y. and Y. Tokiwa, *Syntheses of Biodegradable Functional Polymers by Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3,6-trioxocane*. J Polym Environ, 2010. **18**: p. 116-121.
207. Bailey, W.J. and B. Gapud, *SYNTHESIS OF BIODEGRADABLE POLYETHYLENE*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1984. **187**(APR): p. 116-POLY.
208. Bailey, W.J., et al., *SYNTHESIS OF FUNCTIONALLY-TERMINATED OLIGOMERS BY FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION*. Journal of Macromolecular Science-Chemistry, 1984. **A21**(8-9): p. 979-995.
209. Wu, B. and R.W. Lenz, *Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of copolymers of 2-methylene-1,3-dioxepane with ethylene and with styrene*. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1998. **6**(1): p. 23-29.
210. Sun, L.F., R.X. Zhou, and Z.L. Liu, *Synthesis and Enzymatic Degradation of 2-Methylene-1,3-dioxepane and Methyl Acrylate Copolymers*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2003. **41**: p. 2898-2904.
211. Hiraguri, Y., K. Katase, and Y. Tokiwa, *Biodegradability of Poly(ester-ether) and Poly(ester) Obtained from a Radical Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ketene Acetals*. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2005. **42**: p. 901-907.
212. Huang, J., R. Gil, and K. Matyjaszewski, *Synthesis and characterization of copolymers of 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and n-butyl acrylate*. Polymer, 2005. **46**: p. 11698-11706
213. Wickel, H. and S. Agarwal, *Synthesis and Characterization of Copolymers of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Styrene*. Macromolecules, 2003. **36**(16): p. 6152-6159.
214. Ren, L. and S. Agarwal, *Synthesis, Characterization, and Properties Evaluation of Poly[(N-isopropylacrylamide)-co-ester]s*. Macromol. Chem. Phys., 2007. **208**: p. 245-253.
215. Siegwart, D.J., et al., *Synthesis, characterization, and in vitro cell culture viability of degradable poly(N-isopropylacrylamide-co-5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane)-based polymers and crosslinked gels*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2008. **87A**(2): p. 345-358.
216. Kwon, S., et al., *Precipitation polymerization of 2-methylene-1,3-dioxepane in Supercritical carbon dioxide*. Polymer Journal, 2008. **40**(4): p. 332-338.

217. Agarwal, S. and C. Speyerer, *Degradable blends of semi-crystalline and amorphous branched poly(caprolactone): Effect of microstructure on blend properties*. *Polymer*, 2010. **51**(5): p. 1024-1032.
218. Bailey, W.J., et al., *THE USE OF FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION FOR THE SYNTHESIS OF REACTIVE OLIGOMERS*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1984. **187**(APR): p. 121-POLY.
219. Schulze, T. and E. Klemm, *Crosslinking copolymerization of cyclic keteneacetals*. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1998. **255**: p. 67-69.
220. Riachi, C., N. Schüwer, and H.-A. Klok, *Degradable Polymer Brushes Prepared via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization*. *Macromolecules*, 2009. **42**: p. 8076-8081.
221. Hiraguri, Y. and Y. Tokiwa, *Synthesis of photodegradable polymers having biodegradability and their biodegradations and photolysis*. *Macromolecules*, 1997. **30**(12): p. 3691-3693.
222. Hiraguri, Y., K. Katase, and Y. Tokiwa, *Synthesis of biodegradable detergent builder by alternating copolymerization of 2-methylene-1,3,6-trioxocane and maleic anhydride*. *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, 2007. **44**(7-9): p. 893-897.
223. Guo, J.-w., et al., *Synthesis and characterization of biodegradable copolymers as non-phosphorous detergent builders*. *Acta Polymerica Sinica*, 2012. **0**(9): p. 958-964.
224. Hiraguri, Y., K. Katase, and Y. Tokiwa, *Synthesis of Biodegradable Hydrogel by Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3,6-Trioxocane*. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2006. **43**(7): p. 1021-1027.
225. Agarwal, S., et al., *Synthesis of Degradable Materials Based on Caprolactone and Vinyl Acetate Units Using Radical Chemistry*. *Polymer Journal*, 2009. **41**(8): p. 650-660.
226. Jin, S. and K.E. Gonsalves, *Synthesis and characterization of functionalized poly(epsilon-caprolactone) copolymers by free-radical polymerization*. *Macromolecules*, 1998. **31**(4): p. 1010-1015.
227. Jin, S. and K.E. Gonsalves, *Functionalized copolymers and their composites with polylactide and hydroxyapatite*. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 1999. **10**(6): p. 363-368.
228. Borkar, S., A. Sen, and J.R. Shallenberger, *Alternating polyester/fluoroalkene copolymers: Combining high hydrophobicity with degradability*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2006. **44**(3): p. 1225-1232.
229. Agarwal, S. and L.Q. Ren, *Polycaprolactone-Based Novel Degradable Ionomers by Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-dioxepane*. *Macromolecules*, 2009. **42**(5): p. 1574-1579.
230. Hiraguri, Y. and Y. Tokiwa, *Synthesis of thermosensitive polymers having enzymatic degradability*. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2002. **4**(2): p. 122-124.
231. Siebert, J.M., et al., *Synthesis of Polyester Nanoparticles in Miniemulsion Obtained by Radical Ring-Opening of BMDO and Their Potential as Biodegradable Drug Carriers*. *Macromolecular Bioscience*, 2012. **12**(2): p. 165-175.
232. Xiao, N.Y., et al., *PREPARATION OF WELL-DEFINED AND DEGRADABLE ALDEHYDE-FUNCTIONALIZED GLYCOPOLYMERIC NANOSPHERES*. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(8): p. 818-824.
233. Lutz, J.F., et al., *Biocompatible, thermoresponsive, and biodegradable: Simple preparation of "all-in-one" biorelevant polymers*. *Macromolecules*, 2007. **40**(24): p. 8540-8543.
234. Zhang, Y., et al., *Biocompatible and degradable poly(2-hydroxyethyl methacrylate) based polymers for biomedical applications*. *Polymer Chemistry*, 2012. **3**(10): p. 2752-2759.
235. Jin, Q., S. Maji, and S. Agarwal, *Novel amphiphilic, biodegradable, biocompatible, cross-linkable copolymers: synthesis, characterization and drug delivery applications*. *Polymer Chemistry*, 2012. **3**(10): p. 2785-2793.
236. Maji, S., M.Y. Zheng, and S. Agarwal, *Functional Degradable Polymers via Radical Ring-Opening Polymerization and Click Chemistry*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011. **212**(23): p. 2573-2582.
237. Agarwal, S., et al., *Synthetic Route and Characterization of Main Chain Ester-Containing Hydrolytically Degradable Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-Based Polycations*. *Macromol. Chem. Phys.*, 2010. **211**(8): p. 905-915.
238. Maji, S., et al., *Functional Poly(Dimethyl Aminoethyl Methacrylate) by Combination of Radical Ring-Opening Polymerization and Click Chemistry for Biomedical Applications*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012. **213**(16): p. 1643-1654.
239. Zhang, Y., et al., *Design and Biophysical Characterization of Bioresponsive Degradable Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) Based Polymers for In Vitro DNA Transfection*. *Biomacromolecules*, 2012. **13**(2): p. 313-322.

-
240. Zhang, Y., A. Aigner, and S. Agarwal, *Degradable and Biocompatible Poly(N,N-dimethylaminoethyl Methacrylate-co-caprolactone)s as DNA Transfection Agents*. *Macromolecular Bioscience*, 2013. **13**(9): p. 1267-1275.
241. Sun, L.F., R.X. Zhuo, and Z.L. Liu, *Studies on the synthesis and properties of temperature responsive and biodegradable hydrogels*. *Macromolecular Bioscience*, 2003. **3**(12): p. 725-728.
242. Galperin, A., T.J. Long, and B.D. Ratner, *Degradable, Thermo-Sensitive Poly(N-isopropyl acrylamide)-Based Scaffolds with Controlled Porosity for Tissue Engineering Applications*. *Biomacromolecules*, 2010. **11**(10): p. 2583-2592.
243. Grabe, N., Y. Zhang, and S. Agarwal, *Degradable Elastomeric Block Copolymers Based on Polycaprolactone by Free-Radical Chemistry*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011. **212**: p. 1327-133.
244. Undin, J., A. Finne-Wistrand, and A.C. Albertsson, *Copolymerization of 2-Methylene-1,3-dioxepane and Glycidyl Methacrylate, a Well-Defined and Efficient Process for Achieving Functionalized Polyesters for Covalent Binding of Bioactive Molecules*. *Biomacromolecules*, 2013. **14**(6): p. 2095-2102.

-CHAPITRE II-

OUVERTURE DES ACETALS CYCLIQUES DE CETENES EN POLYMERISATION RADICALAIRE

<i>I. Problématique</i>	95
I.1. Facteurs favorisant l'ouverture de cycle	95
I.2. Données expérimentales	97
I.3. Modélisation moléculaire	98
I.4. Objectifs	100
<i>II. Etude Expérimentale</i>	103
II.1. Importance de la polymérisation cationique spontanée	103
II.2. Polymérisation radicalaire d'acétals cycliques de cétènes	105
<i>III. Etude Théorique</i>	121
III.1. Monomères et radicaux cycliques étudiés	121
III.2. Ouverture de cycles - aspects thermodynamiques	128
III.3. Ouverture de cycle – Aspects cinétiques	134
III.4. Modélisation Cinétique de la R-ROP	151
III.5. Analyse Des Orbitales Moléculaires	159
III.6. Perspectives : Substituants polaires	170
<i>IV. Conclusion et Perspectives</i>	172
<i>V. Bibliographie</i>	174

*“The most productive strategies in chemistry are a combination of experiment and modeling ...
Modeling is becoming a tool for experimentalist, not just for theoreticians”
Kazlauskas (Science, 2001)*

I. PROBLEMATIQUE

Comme nous l'avons vu dans la première partie, en 20 ans un important travail a été effectué pour rechercher des monomères conduisant à 100% d'ouverture de cycle durant la polymérisation radicalaire.

De cette somme de résultats, les différents auteurs ont tiré quelques règles empiriques permettant de favoriser le mécanisme d'addition-fragmentation par rapport à l'addition vinylique des monomères. La revue de Colombani [1] résume bien l'état actuel de la compréhension des facteurs structuraux :

I.1. FACTEURS FAVORISANT L'OUVERTURE DE CYCLE

I.1.1. LA TAILLE DE CYCLE

C'est un paramètre complexe car il joue à plusieurs niveaux :

- ◆ Souvent indiquée comme étant un des facteurs principaux affectant la compétition entre fragmentation et propagation, la tension du cycle favorise la fragmentation par libération de son énergie. Cette considération purement thermodynamique est souvent citée du fait que les réactions radicalaires suivent généralement le chemin le plus exothermique.
- ◆ Le second paramètre souvent discuté est l'encombrement stérique du radical adduit qui joue sur le ralentissement de la propagation directe (facteur cinétique). Dans ce sens, l'addition du radical adduit 1,3-dioxolan-2-yle sur le monomère CKA à 5 chaînons (**C5**) serait plus favorable que l'addition du 1,3-dioxépane-2-yle sur le monomère **C7** correspondant puisque ces deux dernières espèces présentent un volume stérique plus important.
- ◆ Enfin, en s'inspirant des travaux de Beckwith [2], Colombani [1] propose l'hypothèse suivante que la structure de l'adduit pourrait ou non permettre des interactions coplanaires entre les orbitales p du radical et l'orbitale antiliante σ^* de la liaison à rompre. Ceci permettrait alors l'existence d'une espèce intermédiaire (état de transition) de plus faible énergie et favoriserait ainsi l'ouverture du cycle (facteur stéréoélectronique). De la sorte, les molécules contraintes ou présentant une certaine rigidité auraient de la difficulté à présenter une conformation adéquate au recouvrement orbitalaire souhaité tandis que cela serait plus aisé pour les cycles plus flexibles. Cette hypothèse n'a jusqu'à présent jamais été reprise ni étudiée.

Comme cela apparaît dans la première partie, le rôle de la (di)substitution du cycle peut être contradictoire selon le type de substitution et l'emplacement des substituants car il influe sur les paramètres cités ci-dessus. Par exemple, la disubstitution vicinale amènerait une tension supplémentaire sur la liaison à couper qui peut être favorable mais si l'encombrement stérique est trop important ou si la disubstitution apporte de la rigidité au cycle, cela deviendrait défavorable à l'ouverture de cycle.

I.1.2. LA STABILISATION DU RADICAL APRES FRAGMENTATION

L'ajout de substituants aromatiques permet de stabiliser le radical propageant issu de la bêta-scission ce qui constitue une force motrice de l'ouverture de cycle. Certains radicaux propageants sont également relativement stabilisés car de type secondaire ou tertiaire, ce qui favorise l'ouverture de cycle. L'ajout de substituant aromatique reste largement la méthode la plus efficace et utilisée dans les cas des CKA et de la R-ROP en général. D'autre part, pour quelques rares monomères non CKA (principalement les vinylcyclopropanes et vinylcyclobutanes), on trouve d'autres substituants mésomères donneurs, attracteurs ou captodatifs.

I.1.3. LES CONDITIONS DE POLYMERISATION

♦ La concentration en monomère, est un facteur permettant d'améliorer l'ouverture de cycle. En effet, la fragmentation est un processus unimoléculaire tandis que la propagation est un processus bi-moléculaire, qui dépend donc de la concentration en monomère. En conséquence, augmenter la dilution n'a aucun effet sur la bêta-scission (cinétique d'ordre 1) alors qu'elle défavorise largement la propagation (cinétique d'ordre 2). En contrepartie, diluer les réactifs peut également diminuer le rendement de polymérisation.

v_{β} et v_{add} les vitesses de réactions de bêta-scission et d'addition directe

$$k_{\beta} \text{ et } k_{add} \text{ les coefficients de vitesses de bêta-scission et d'addition directe, en } L.mol^{-1}.s^{-1} \text{ ou } s^{-1} \quad v_{\beta} = k_{\beta}[R'] \quad (1)$$

$$[R'] \text{ la concentration en radicaux acetalyle, en } mol.L^{-1} \quad v_{add} = k_{add}[R'] [M] \quad (2)$$

$[M]$ la concentration en monomère, en $mol.L^{-1}$

♦ La température

L'augmentation de la température favorise la fragmentation de manière entropique. En effet, l'entropie d'activation ΔS^{\ddagger} est positive pour les réactions de bêta-scission alors qu'elle est négative pour les additions. Les réactions d'additions sont donc moins accélérées que les bêta-scission pour une même augmentation de la température.

$$\Delta G^{\ddagger} \text{ enthalpie libre (de Gibbs) d'activation en } J.mol^{-1} \quad \Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \quad (3)$$

ΔH^{\ddagger} enthalpie d'activation en $J.mol^{-1}$

T la température en K

$$k \propto e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \quad \text{Loi d'Eyring} \quad (4)$$

R la constante des gaz parfaits = $8,314472 Pa.m^3.K^{-1}.mol^{-1}$

Dans l'équation d'Arrhénius (équation 5), l'entropie est contenue dans le terme A. Typiquement, les facteurs pré-exponentiels des bêta-scissions sont de l'ordre de $10^{13} s^{-1}$ [3] alors qu'ils sont autour des $10^8 L.mol^{-1}.s^{-1}$ pour les additions [4].

Ea , les énergies d'activation en $J.mol^{-1}$

$$k = A.e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (5)$$

A , le facteur pré-exponentiel en s^{-1} ou $L.mol^{-1}.s^{-1}$

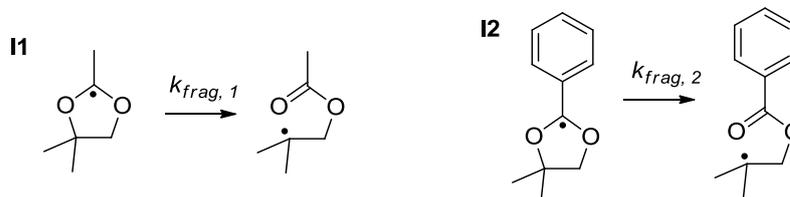
_D'autre part, l'augmentation de la température au-delà ou proche de la température plafond (changeant avec la dilution) permet de favoriser la polymérisation par ouverture de cycle par rapport à la propagation vinylique puisque seules les unités correspondant aux macro-radicaux non fragmentés (acétalyle) peuvent dé-propager.



Ces indications sont intéressantes mais ne sont pas suffisantes pour concevoir des nouveaux monomères adaptés à la R-ROP. Elles sont uniquement qualitatives et ne sont pas claires quant à la rationalisation et la hiérarchisation des paramètres clés. En effet, avec pourtant ces connaissances disponibles, les dernières équipes ayant voulu synthétiser des acétals cycliques de cétènes innovants [5-7] n'ont pas toujours eu les résultats escomptés en obtenant majoritairement des polyacétals.

I.2. DONNEES EXPERIMENTALES

Le domaine concernant la bêta-scission des monomères de R-ROP présente extrêmement peu de données chiffrées sur lesquelles nous pouvons baser une stratégie de recherche : Il existe uniquement des valeurs dans une étude de 1982 où Barclay, Griller et Ingold [8] ont étudié les radicaux **I1** et **I2** par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et ont mesuré leur constante de vitesse de fragmentation. Les résultats trouvés sont : $k_{frag,1(75^\circ C)} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ (avec $E_a = 61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\log(A/\text{s}^{-1}) = 13,0$) et $k_{frag,2(75^\circ C)} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ (avec $E_a = 67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\log(A/\text{s}^{-1}) = 13,0$).



Leur étude devait initialement porter aussi sur le radical portant un phényle à la place d'un des deux méthyle mais malheureusement aucun résultat n'a été publié.

Les autres valeurs physico-chimiques qui pourraient nous intéresser sont uniquement focalisées sur les petits cycles très contraints entièrement carbonés comme les cyclopropanes ou les cyclobutanes. Par exemple, l'équipe de Beckwith s'est intéressée à différents radicaux cyclopropylméthyle [3] (Figure 1) et a montré l'effet de divers substituants sur la vitesse d'ouverture des cycles : les énergies d'activation E_a correspondant aux radicaux **B1** à **B3** sont respectivement égales à 34, 39 et 61 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ce qui donne à 80°C des vitesses d'ouverture de 10^8 à 10^6 s^{-1} . L'ajout d'un cycle aromatique **B4** [9] (Figure 1) permet de rendre la fragmentation bien plus rapide puisqu'elle est de l'ordre de 10^{11} s^{-1} à 25°C.

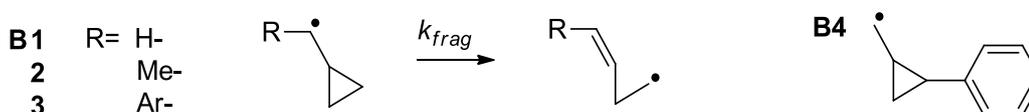


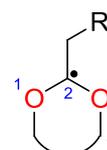
Figure 1: Ouverture des radicaux cyclopropylméthyle

I.3. MODELISATION MOLECULAIRE

Face à la complexité de ces mécanismes d'ouverture de cycle, plusieurs essais de rationalisation par une approche théorique ont été réalisés. Ce sont d'abord des études basées sur la stabilité thermodynamique des molécules qui ont été faites pour répondre à certains questionnements sur les spiro-orthoesters [10] vinylcyclopropanones [11-13] et phosphetanes [14].

En 1998 Bennamar tente avec De Riggi une modélisation thermodynamique de la fragmentation des acétals cycliques de cétènes de 5 à 7 chaînons avec la méthode semi-empirique AM1 afin d'expliquer ses résultats [5].

D'après leurs travaux, aucune corrélation entre les valeurs d'énergies d'activation et les réactivités expérimentales de leurs monomères n'est possible. En contrepartie, ils indiquent que cela est possible entre les réactivités observées et les angles dièdres formés entre les plans C2-O3-C4 et O1-C2-O3 (plus grand pour les cycles à 7>5>6). Ils proposent que cela puisse correspondre avec un recouvrement orbitalaire entre le radical et la liaison C-O qui va fragmenter.



Endo et Ochai [15] tentent en 2007 aussi d'exploiter le potentiel de la modélisation moléculaire pour comprendre les processus d'ouverture de cycle de différentes familles de monomères. Ils partent du postulat que les procédés d'ouverture de cycle sont autant dépendant des facteurs cinétiques que des facteurs thermodynamiques car la vitesse de propagation des polymérisations radicalaires est très rapide. Ainsi, ils s'intéressent à différents monomères présentés dans la littérature, certains étant des acétals cycliques de cétènes alors que d'autres non et les classent suivant 3 catégories présentées dans la Figure 2.

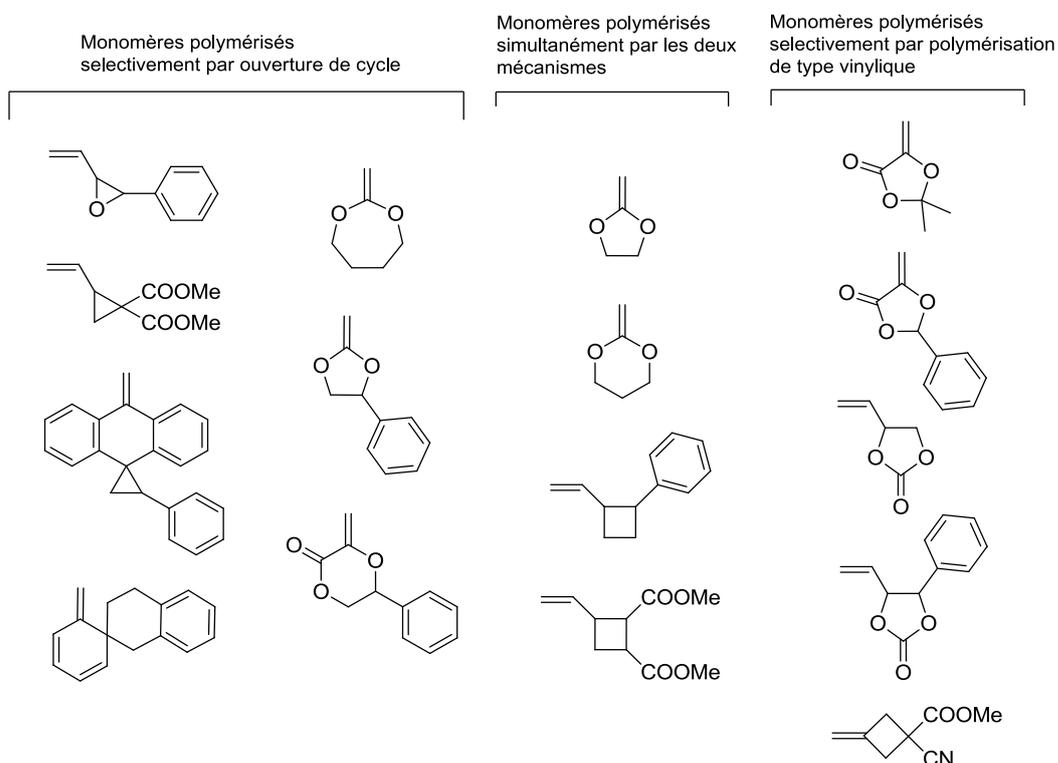


Figure 2: Monomères étudiés via la modélisation moléculaire par Endo et al. [15]

Les géométries sont recherchées de manière semi-empirique (*Austin Method 1 (AM1) et Parameterization Model 3 (PM3)*) puis les calculs d'énergies sont effectués avec ces méthodes ainsi que la méthode de DFT *B3LYP/6-31G(d)*.

Les résultats obtenus permettent de séparer les monomères qui polymérisent exclusivement par propagation vinylique de ceux qui polymérisent uniquement par R-ROP selon deux critères :

- ◆ Les monomères polymérisant par addition-fragmentation correspondent à ceux dont l'énergie d'activation d'ouverture de cycle est relativement faible ($E_a < 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$) tandis que les monomères polymérisant par propagation vinylique présentent une barrière énergétique à la bêta-scission plus haute ($E_a > 113 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette corrélation avec l'énergie d'activation est possible alors qu'elle ne l'est pas avec l'énergie de réaction.

- ◆ Les monomères dont l'état de transition nécessite un allongement de la liaison à cliver supérieur à 0,5 Å polymérisent exclusivement par propagation vinylique. Ce critère est en fait un corollaire du premier puisque d'après le postulat de Hammond, la structure de l'état de transition est d'autant plus proche de celle du réactif que leur énergie est proche, soit lorsque l'énergie d'activation de l'ouverture (E_a) est faible.

Il reste néanmoins impossible de séparer les monomères qui polymérisent totalement ou partiellement par ouverture de cycle [15], et il n'y a pas de discussion sur les raisons possibles de ces différences. On remarquera que les monomères choisis sont très différents les uns des autres, cela a pu également être un frein à la compréhension des relations structure-propriétés.

On notera qu'il est nécessaire de ne pas se baser exclusivement sur la modélisation de l'étape de fragmentation comme le prouve la thèse d'Arotcarena [6] qui n'a pas obtenu de résultats expérimentaux conformes à la modélisation.

I.4. OBJECTIFS

La somme de ces informations n'étant pas suffisante pour pouvoir prédire avec certitude le comportement d'un monomère cyclique, il apparaît nécessaire de rationaliser ces phénomènes en se concentrant sur une seule catégorie de monomères. C'est précisément l'objectif que nous nous sommes fixé en focalisant nos efforts sur les acétals cycliques de cétènes.

Nous avons choisi une série de monomères d'intérêts (Figure 3) représentatifs des divers facteurs déjà cités jusqu'à présent : la taille des cycles avec les monomères **C5**, **C6**, **C7** et **C8O**, le rôle des cycles aromatiques avec les monomères **C5P**, **C6P**, **C7B** et **C7P** et le rôle d'un substituant rigide avec les monomères **C5H** et **C7B**.

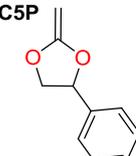
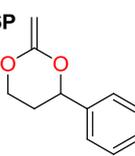
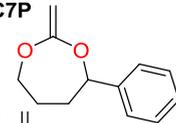
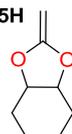
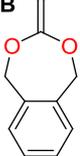
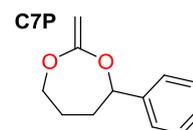
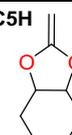
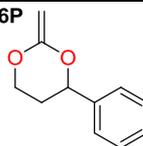
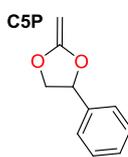
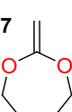
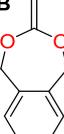
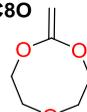
Taille de cycle	5	6	7	8
Non substitué	C5 	C6 	C7 	C8O 
Substituant aromatique	C5P 	C6P 	C7P 	-
Substituant rigide	C5H 	-	C7B 	-

Figure 3: Monomères étudiés dans cette partie

Il est important de rappeler les 3 catégories dans lesquelles s'inscrivent ces monomères d'après la littérature : Ceux dont la polymérisation par ouverture de cycle est totale (**C5P**, **C7**, **C7B**, et **C8O**), ceux dont la polymérisation est exclusivement de type vinylique (**C5H** et **C6P**) et ceux dont la polymérisation s'effectue par les deux mécanismes (**C5** et **C6**). Enfin, le monomère **C7P** n'a jamais été synthétisé et sera étudié uniquement de manière théorique.



Taille de cycle	5	6	7	8
0%	C5H 	C6P 	-	-
0% < 100%	C5 	C6 	-	-
100%	C5P 	-	C7 	C7B  C8O 

L'analyse de données bibliographiques montre qu'il existe nombre d'incertitudes quant aux résultats expérimentaux. La qualité des publications n'est pas remise en cause, mais les moyens technologiques utilisés peuvent l'être puisque bien souvent les estimations du pourcentage d'ouverture de cycle ont été effectuées par spectroscopie infrarouge ou bien RMN ^1H sans connaître la complexité des polymères. De plus, la polymérisation cationique n'a pas toujours été entièrement prise en compte et peut biaiser l'interprétation de résultats. Dès lors, pour avoir notre propre référentiel, la reproduction des expériences majeures déjà décrites dans la littérature nous a paru être la première étape. Ainsi, nous avons réalisé les polymérisations des monomères **C5**, **C6**, **C5H** et **C7** à différentes températures et déterminé le pourcentage d'ouverture de cycle.

En deuxième temps, nous avons choisi de réaliser une étude basée sur les moyens de la chimie numérique [16, 17] afin de déterminer avec précision les paramètres clés conduisant ou non à l'ouverture des cycles pendant la polymérisation radicalaire.

II. ETUDE EXPERIMENTALE

II.1. IMPORTANCE DE LA POLYMERISATION CATIONIQUE SPONTANEE

Comme nous l'avons fortement mis en évidence dans la partie bibliographique, les monomères CKA à 5 et 6 chainons sont très sensibles à la présence de traces d'acidité pouvant déclencher leur polymérisation par voie cationique. Certains auteurs ont même montré que la purification de certains monomères est extrêmement difficile, voire impossible, car le monomère polymérise spontanément au contact du verre.

Ainsi, lors de la synthèse des monomères **C5**, **C6** et **C5H**, beaucoup de soins ont été apportés durant la dernière étape pour stabiliser le monomère à chaque moment et éviter sa polymérisation. De la sorte, pendant les étapes de purifications par précipitation des sels KCl formés, durant la filtration, les évaporations de solvant ainsi que durant la distillation finale ; absolument toute la verrerie ainsi que les spatules, fritté, évaporateur rotatif sont préalablement rincés à la triéthylamine. Celle-ci est en grande partie éliminée durant la distillation, et de cette manière il est tout à fait réalisable d'isoler ces monomères.

La question du stockage est plus difficile encore puisqu'en présence de triéthylamine et au congélateur à -18°C nous avons pu observer la polymérisation du monomère **C6**. Le milieu devient alors trouble et visqueux, partiellement insoluble dans le THF et présente des spectres RMN très caractéristiques de polyacétal avec un pic à 100ppm en RMN ^{13}C (Figure 4). Afin de stabiliser le monomère de manière durable pour le stocker, le monomère est finalement distillé dans un ballon contenant une petite quantité de sodium. De cette manière, il est possible de conserver le monomère pendant plusieurs mois.

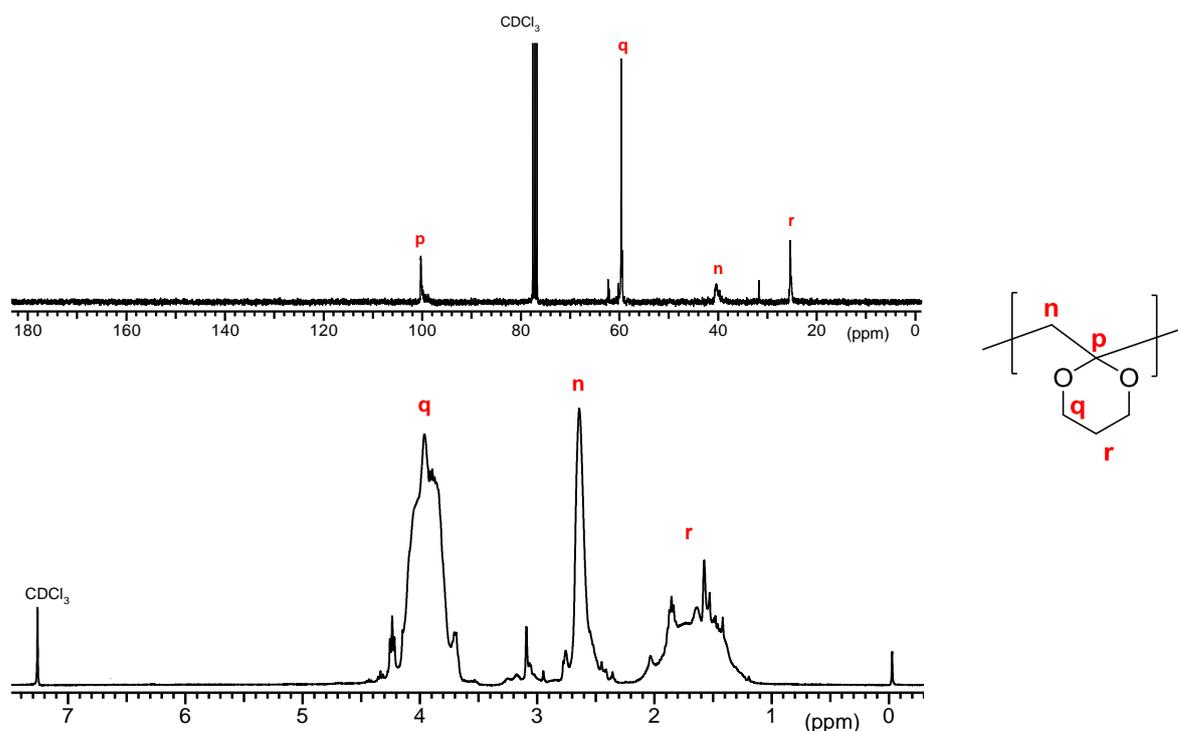


Figure 4: Structure et spectres RMN ^{13}C et ^1H de polyacétal obtenu par polymérisation cationique spontanée du monomère C6

Par ailleurs, ce mode de polymérisation cationique ne permet pas forcément d'obtenir les mêmes résultats que durant la polymérisation radicalaire et ainsi peut amener à la formation de polyacétal également à haute température. Lors d'expériences préliminaires avec le monomère **C6**, nous avons pu montrer que l'observation de la polymérisation radicalaire est facilement contaminée par de la polymérisation cationique et qu'il est primordial de s'en prémunir.

Tout d'abord, de la même manière que durant la purification du monomère, celui-ci peut entamer une polymérisation cationique par contact avec les tubes dans lesquels sont préparés les solutions mères, de même que les ampoules dans lesquelles sont effectuées les polymérisations mais également dans les tubes d'analyse RMN, ce qui peut biaiser des résultats qui seraient tout à fait bons. On effectue alors le même protocole avec tout ce matériel qui est rincé avec de la triéthylamine puis égoutté à l'envers quelques minutes avant utilisation.

D'autre part, l'amorceur AIBN est difficilement soluble dans les monomères. Etant solide, il nécessite un certain temps sous agitation pour obtenir un mélange homogène que l'on peut alors injecter dans les ampoules à sceller. Afin de minimiser ce temps de solubilisation en contact avec l'air pouvant amorcer une polymérisation cationique, nous avons préférentiellement utilisé des amorceurs liquides qui en outre contiennent moins d'impuretés (DEAB, DTBP, TBEC voir Tableau 1).

Néanmoins, même avec ces précautions nous avons pu observer des cas de polymérisation cationique spontanée durant la réalisation des ampoules. C'est le cas présenté sur la Figure 5 où le mélange avant polymérisation radicalaire contient déjà une forte quantité de polyacétal.

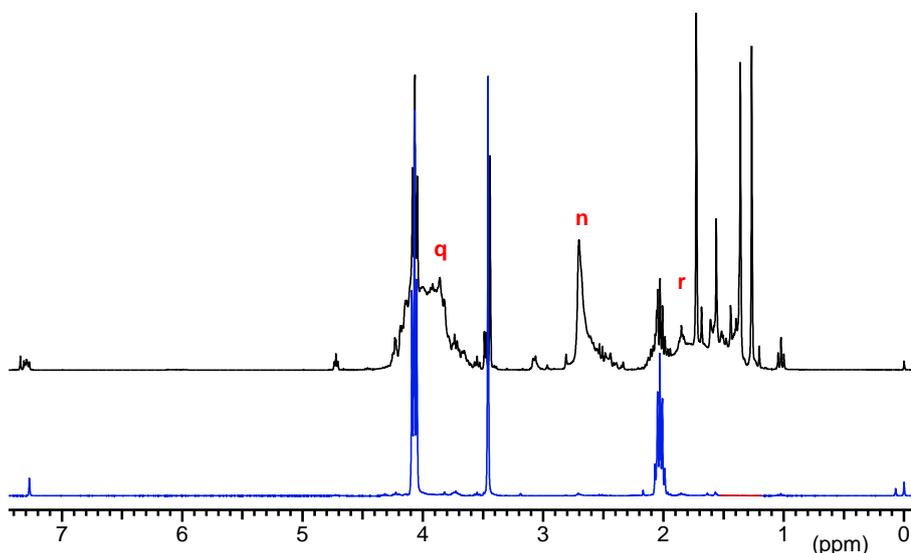


Figure 5: Spectres RMN ^1H du monomère **C6** (bleu) et du mélange contenant l'amorceur et théoriquement prêt à être polymérisé sans ajout de pyridine (t_0 , en noir)

Les traces de triéthylamine ne suffisant pas à capter tous les protons libres, il nous a ainsi paru nécessaire d'introduire un inhibiteur dans le mélange initial. Pour pouvoir polymériser à haute température (120-150°C), nous avons choisi d'utiliser de la pyridine ($T_{\text{eb}}=115^\circ\text{C}$). Les premiers tests concluants avec 25% massique nous

ont permis de réduire ensuite à 10% massique de pyridine dans le mélange à polymériser. De cette manière, il a été possible de se prémunir entièrement de cette problématique et de vérifier la structure des polymères obtenus par polymérisation radicalaire des différents monomères.

II.2. POLYMERISATION RADICALE D'ACETALS CYCLIQUES DE CETENES

Les polymérisations des monomères **C6**, **C5**, **C5H** et **C7** ont donc été entreprises dans des ampoules scellées contenant 800mg de monomère ; 3% molaire d'amorceur radicalaire adapté à la température d'utilisation (Tableau 1) ainsi que 80mg de pyridine. La réalisation des polymérisations n'a pas été effectuée en solvant à cause de la faible réactivité des monomères (voir Chapitre III).

Des tests préliminaires de polymérisation du monomère **C7** ont été réalisés et ont montré que lorsque le temps de polymérisation est extrêmement long au regard de la cinétique de l'amorceur utilisé (polymérisation pendant 72h à 120°C avec du DTBP), le polymère résultant est partiellement insoluble dans le chloroforme ou le THF. Ceci a été attribué à de la réticulation causée par des réactions de transfert (voir chapitre III) et d'arrachement d'atomes d'hydrogènes par la production prolongée de radicaux. Ainsi, pour éviter d'atteindre de trop hautes conversions nous avons volontairement choisi des temps de polymérisation relativement courts. Le but étant d'une part de réussir à analyser les polymères obtenus mais également d'éviter de dénaturer leur structure chimique puisque c'est exactement ce que nous voulons analyser.

Après réaction aux différentes températures, les polymères ont été précipités dans du pentane et analysés par RMN.

Tableau 1: Amorceurs radicalaires utilisés et températures d'utilisation

Températures de polymérisation	Gamme de temps	Amorceur ^a	Température de demi-vie=10h
50°C	24-50h	DEAB	66°C
70°C	6-24h		
100°C	16h	TBEC	99,6°C
120°C	6-20h	DTBP	129,4°C
150°C	1-2h		
160°C	25h	ABIB (solide)	160°C

a : DEAB : 2,2'-Azobisisobutyrate de diéthyle; TBEC : tert-Butylperoxy-2-ethylhexyl-carbonate; DTBP : Peroxyde de di-tert-butyle; ABIB : 2,2'-Azobisisobutanol

II.2.1. POLYMERISATION DU MONOMERE **C7**

Au vu de la littérature et de notre propre expérience, la polymérisation par ouverture de cycle ne fait pas de doute dans le cas des monomères **C7**, **C7B** et **C8O**. Néanmoins, nous avons d'abord commencé par caractériser le poly(**C7**) pour pouvoir ensuite facilement caractériser les autres copolymères.

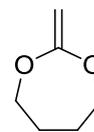
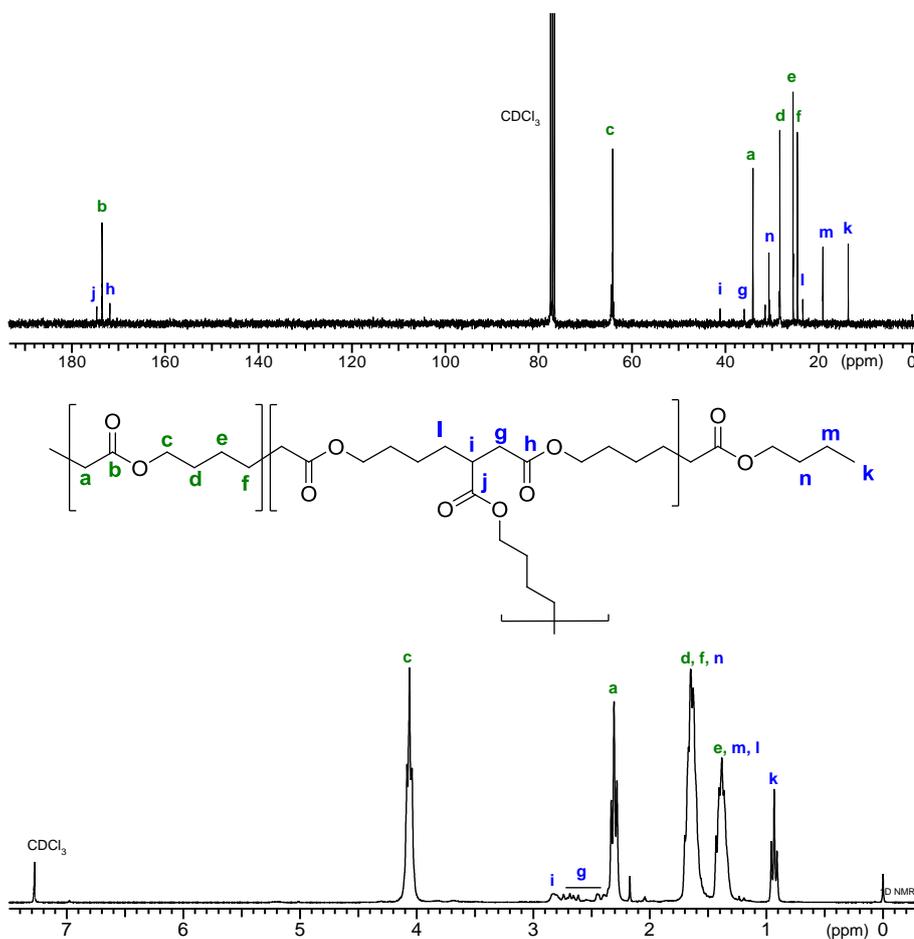


Tableau 2: Conditions et résultats de polymérisation du monomère C7

T (°C)	Amorceur	Temps (h)	Conv.	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	% ouverture de cycle
50	DEAB	24	0,55	8400	35200	100
70		3	0,69	8800	55600	100
120	DTBP	3	0,69	8700	31300	100
150		1	0,97	9400	186700	100

Aux différentes températures utilisées, le monomère **C7** permet d'obtenir uniquement du polyester. Le spectre RMN ¹³C en est la preuve grâce aux pics caractéristiques des fonctions esters aux alentours de 172-175ppm et à l'absence des pics caractéristiques des acétals aux alentours de 100ppm (Figure 6).

Figure 6: Structure et Spectres RMN ¹³C et ¹H du poly(C7)

L'ensemble des pics RMN ^1H et ^{13}C a pu être attribué et est conforme avec les données issues de la littérature [18]. Les techniques de RMN 2D ont également permis de confirmer ces attributions.

Ainsi, la séquence "Heteronuclear Single Quantum Coherence – Multiplicity Edited" (HSQC-ED ^1H - ^{13}C , Figure 7a) indique la corrélation d'un proton avec le carbone sur lequel il est attaché. Ceci nous permet de vérifier l'attribution des pics principaux **a**, **c**, **d**, **e** et **f** grâce aux taches de corrélations reliées avec les lignes vertes sur la Figure 7a mais également des pics moins intenses annotés en bleu, caractéristiques des réactions secondaires. On observe ainsi les pics correspondants aux protons **g** sous la forme d'une figure de couplage de type AB à 2,4-2,7ppm. La séquence HSQC-ED a également l'avantage de séparer les différents carbones comme la DEPT et présente les CH_2 par des taches rouges et les CH et CH_3 par des taches bleues. Ceci nous permet donc de confirmer que le pic **i** à 2,8ppm correspond bien au proton porté par le carbone tertiaire issu de transfert 1-7 (voir chapitre suivant).

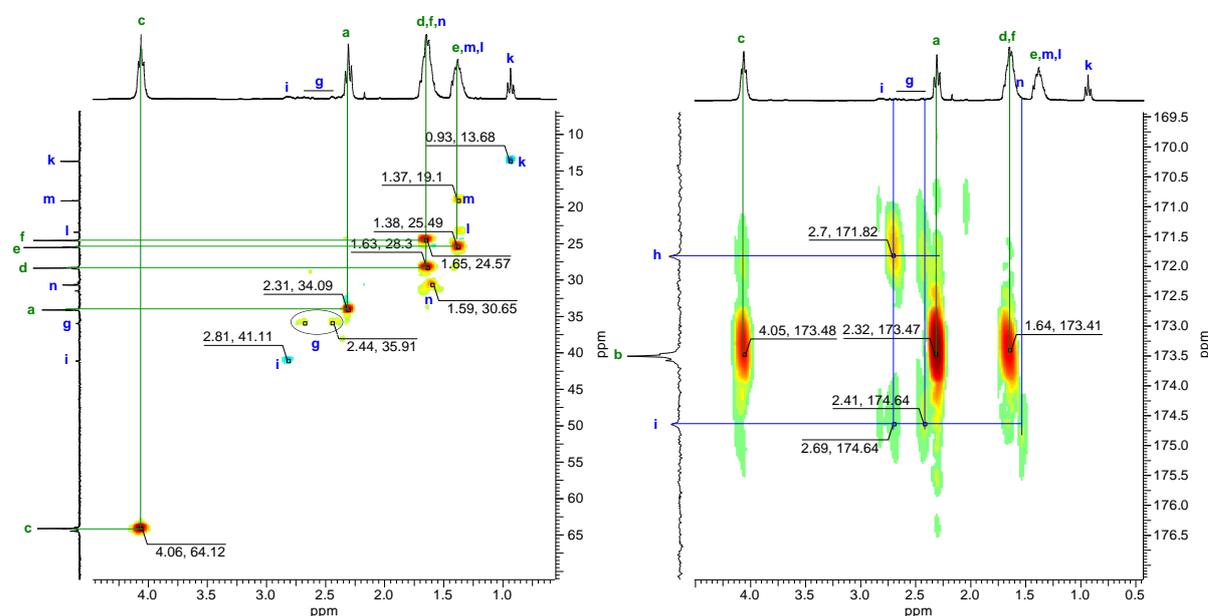


Figure 7: Figures RMN 2D du poly(C7) purifié, HSQC-ED (a) et détail de la HMBC dans la zone des esters (b)

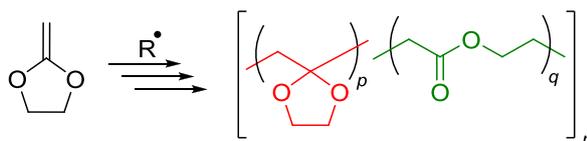
La séquence "Heteronuclear Multiple Bond Coherence" (HMBC, Figure 7b) permet d'obtenir les corrélations $^2\text{J}_{\text{H-C}}$ et $^3\text{J}_{\text{H-C}}$, c'est-à-dire la corrélation entre un proton et les carbones voisins. On observe bien l'intense tache de corrélation ^2J entre les protons **a** à 2,3 ppm ($-\text{CH}_2\text{-COO}-$) et le carbonyle **b** à 173,5 ppm ainsi que les corrélations ^3J entre les protons **c** ($-\text{COO}-\text{CH}_2-$) et **f** ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$) avec ce même carbone. D'autre part, on observe également les corrélations des pics secondaires en bleu. Le fait que la corrélation entre les pics **g** à 2,4-2,7 ppm soit plus forte avec le carbonyle à 171,8 ppm plutôt que celui à 174,6 ppm démontre que ces corrélations sont respectivement de type ^2J et ^3J et donc que le premier pic à 171,8 ppm correspond bien au carbonyle **h**.



Jusqu'à présent, nous avons pu voir les deux types de motifs caractéristiques de la polymérisation radicalaire par ouverture de cycle des acétals cycliques de cétènes : les polyesters et précédemment les polyacétals par polymérisation cationique du **C6**.

II.2.2. POLYMERISATION DU MONOMERE **C5**

La polymérisation de ce monomère est connue pour donner des copolymères de polyacétal et de polyester. Ainsi, nous avons réalisé la polymérisation de ce CKA à



différentes températures de 50 à 150°C (Tableau 3). A conditions égales, on observe tout d'abord que les masses molaires obtenues sont nettement plus faibles que dans le cas du monomère **C7**. C'est la raison pour laquelle nous présentons ici les masses au pic (M_p) et non les masses M_n et M_w .

Tableau 3: Conditions et résultats de polymérisation du monomère C5

T (°C)	Amorceur	Temps (h)	Conv.	M_p (g.mol ⁻¹)
50	DEAB	45	~0,30	2900
70		24	0,55	3000
120	DTBP	19	0,73	2100
150		2	0,43	3400

L'analyse du spectre RMN ¹³C permet tout d'abord de confirmer la présence des deux motifs répétitifs dans le copolymère. En effet, la Figure 8 présente différents pics dans les zones caractéristiques des esters et des acétals respectivement vers 170 ppm et 100 ppm. On remarque par ailleurs une évolution du nombre et de l'intensité de ces pics suivant la température de polymérisation. Les pics d'acétals sont plus nombreux et intenses à basse température tandis que pour les pics d'ester, il y a une inversion de l'intensité des 2 pics principaux avec la température. Il est clair que l'augmentation de la température favorise la présence des motifs esters qui sont très majoritaires à 150°C.

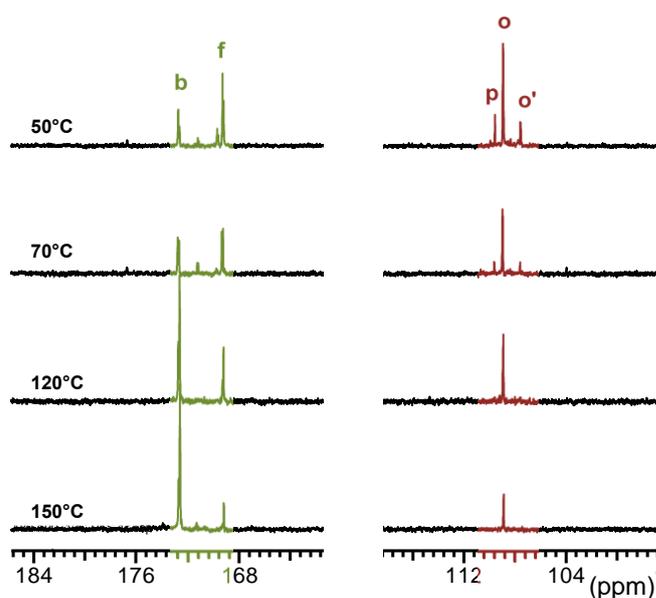


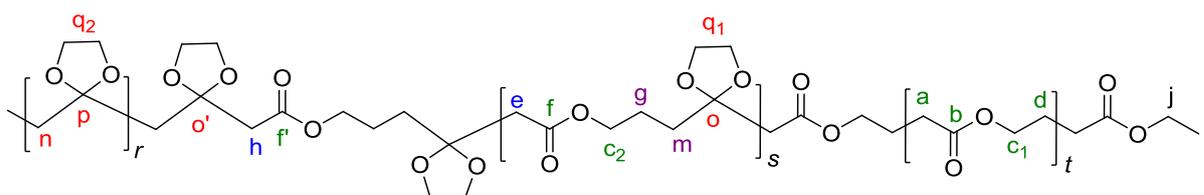
Figure 8: Spectre RMN ¹³C de poly(C5) réalisés à différentes températures, zoom sur les zones caractéristiques des esters et des acétals

A partir de ces spectres RMN ^{13}C , on peut tenter d'évaluer la proportion entre les deux motifs par l'intégration des pics observés et l'utilisation de la formule suivante :

$$\% \text{ ester} = \frac{I_{\text{ester}}}{I_{\text{ester}} + I_{\text{acétal}}} \quad (6)$$

D'après ce calcul, le pourcentage d'ester est d'environ 45% à 50°C et de 85% à 150°C (Tableau 4). Néanmoins, si la RMN ^{13}C permet une estimation du pourcentage d'ester, elle ne donne généralement pas de quantification exacte. La RMN ^{13}C dite quantitative grâce à des temps d'acquisition plus longs n'a pu être réalisée à cause de la durée trop importante des analyses en raison des faibles quantités de matière disponibles. Pour ce faire, il a donc été nécessaire de se tourner vers la RMN ^1H qui elle est quantitative mais plus difficile à analyser dû à la complexité des spectres.

Pour cela, nous avons d'abord attribué les spectres de RMN ^{13}C dans la zone des 90-180ppm, attribué les pics de RMN ^1H évidents puis utilisé les techniques de RMN 2D pour confirmer et compléter les attributions de RMN ^1H en correspondance avec la structure attendue :



Puisque les unités ester sont majoritaires à haute température, il y a plus de blocs de polyester pur que de motifs alternés acétal-ester. Ainsi, d'après la Figure 8, le pic à 172,7 ppm plus intense à 150°C que le pic à 169,3 ppm correspond donc au carbonyle **b** du pur polyester tandis que le second pic (169,3 ppm) correspond au carbonyle **f**, précédé d'un motif acétal. Avec la même logique, à haute température, les motifs acétals insérés sont moins nombreux donc majoritairement de type alternés entre 2 esters. Ainsi, l'unique pic d'acétal restant à 150°C et possédant un déplacement chimique de 109,9 ppm correspond au carbone **o**. Les deux autres pics à 109,6 ppm et 107,6 ppm correspondent donc aux motifs d'homopolyacétal (carbone **p**) et de la triade acétal-acétal-ester (carbone **o'**) sans que l'on puisse les différencier pour le moment.

La Figure 9 présente les spectres RMN ^1H effectués aux différentes températures. Sur celle-ci une partie des pics a pu être attribuée de manière évidente comme les protons **a** et **c** possédant des déplacements chimiques attendus à 2,3 et 4 ppm et dont l'intensité augmente avec la température. L'augmentation identique de l'intensité du pic à 1,9 ppm nous a permis de l'attribuer aux protons **d**. De la sorte, les motifs polyester sont entièrement caractérisés et ont pu être confirmés par les séquences RMN HMBC (Figure 10) où l'on observe les intenses taches de corrélation entre ces 3 pics **a**, **c** et **d** avec le carbonyle **b** ; et en HSQC-ED (Figure 11) où les pics de carbones (**c**=64 ; **a**=30,6 et **d**=24 ppm) sont conformes aux pics attendus.

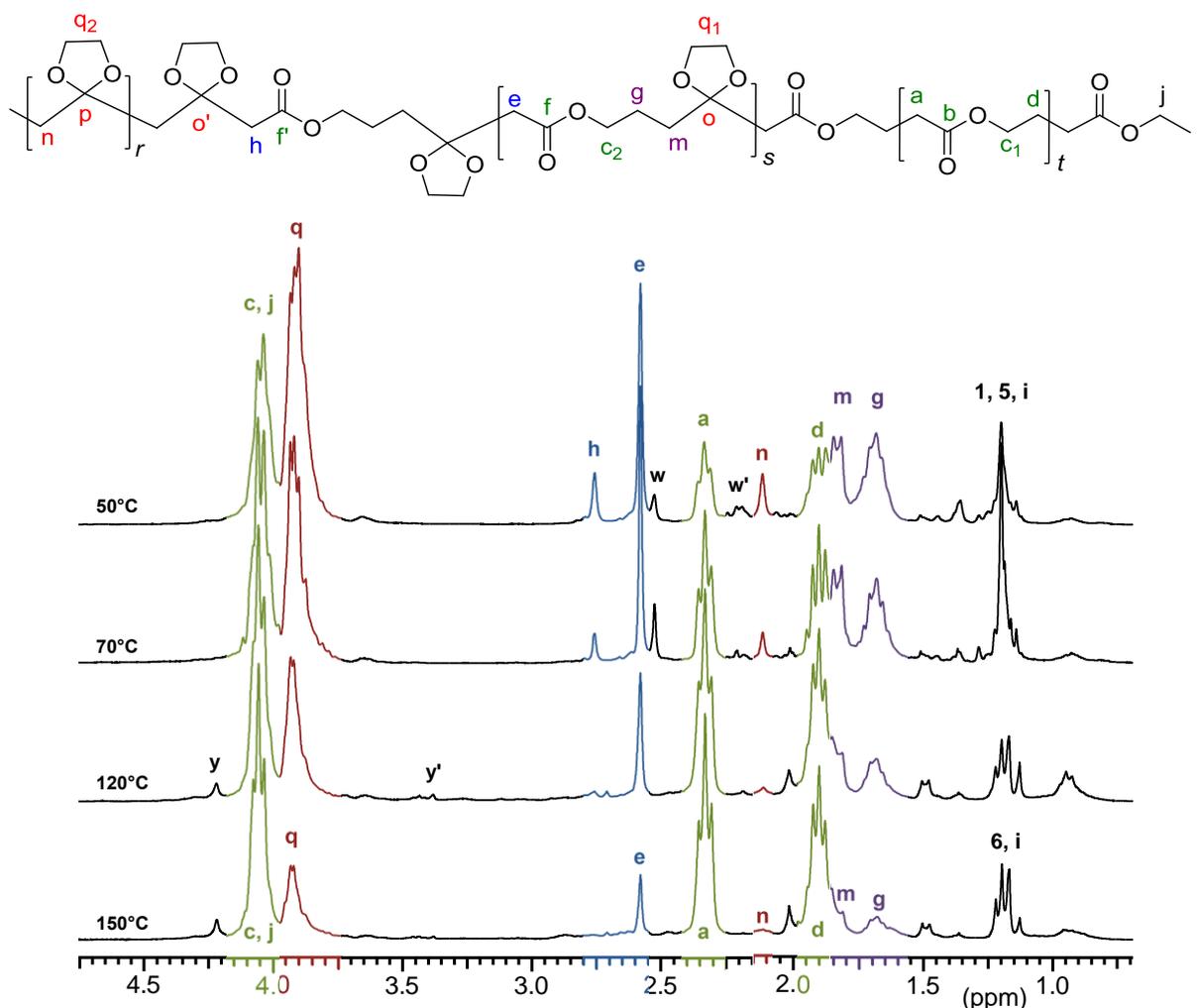


Figure 9: Spectre RMN ^1H des poly(C5) réalisés à différentes températures et précipités.

L'intensité des autres pics principaux en RMN ^1H diminue avec l'augmentation de la température, ceux-ci correspondent donc à des protons liés aux motifs acétals. Les hydrogènes résonnant aux alentours de 3,8 ppm sont bien évidemment attachés aux cycles fermés dans la chaîne (**q**).

Ainsi, la quantification des pourcentages d'ester peut être réalisée en s'intéressant aux protons **c** et **q** dans la zone 3,7-4,2 ppm par la formule 7 proposée par Pittman [19] qui effectuait une étude similaire par polymérisation cationique.

$$\% \text{ ester} = \frac{(I_c)}{(I_c + I_q/2)} \quad (7)$$

Néanmoins, la séquence HSQC (Figure 11a et b) démontre un recouvrement non négligeable des massifs vers 4,0ppm qui pourrait amener à des valeurs biaisées. Ainsi, on s'est intéressé à entièrement caractériser le spectre RMN ^1H des polymères purifiés pour réaliser ce même calcul en s'intéressant cette fois aux CH_2 issus de la double liaison du monomère (soient les hydrogènes notés **n**, **m**, **a**, **e** et **h**). Les hydrogènes **a** sont directement utilisables mais les autres attributions nécessitent l'utilisation des cartographies 2D.

Les séquences HMBC Figure 10 démontrent que les pics à 2,6 et 2,75 ppm corrént avec les carbones acétaliques (≈ 108 ppm) mais également avec les carbonyles ($\approx 169,5$ ppm). Comme le premier pic reste tandis que le second disparaît à 150°C, ce sont donc respectivement les CH₂ **e** et **h** des triades ester-acétal-ester et acétal-acétal-ester. En revanche, le pic à 2,1 ppm ne corrèle qu'avec les pics de carbones acétals. Il est donc caractéristique de l'enchaînement acétal-acétal **n** qui diminue avec l'augmentation de la température. Ces attributions et celles des pics **g** et **m** sont là encore confirmées par les séquences HSQC (Figure 11c et d).

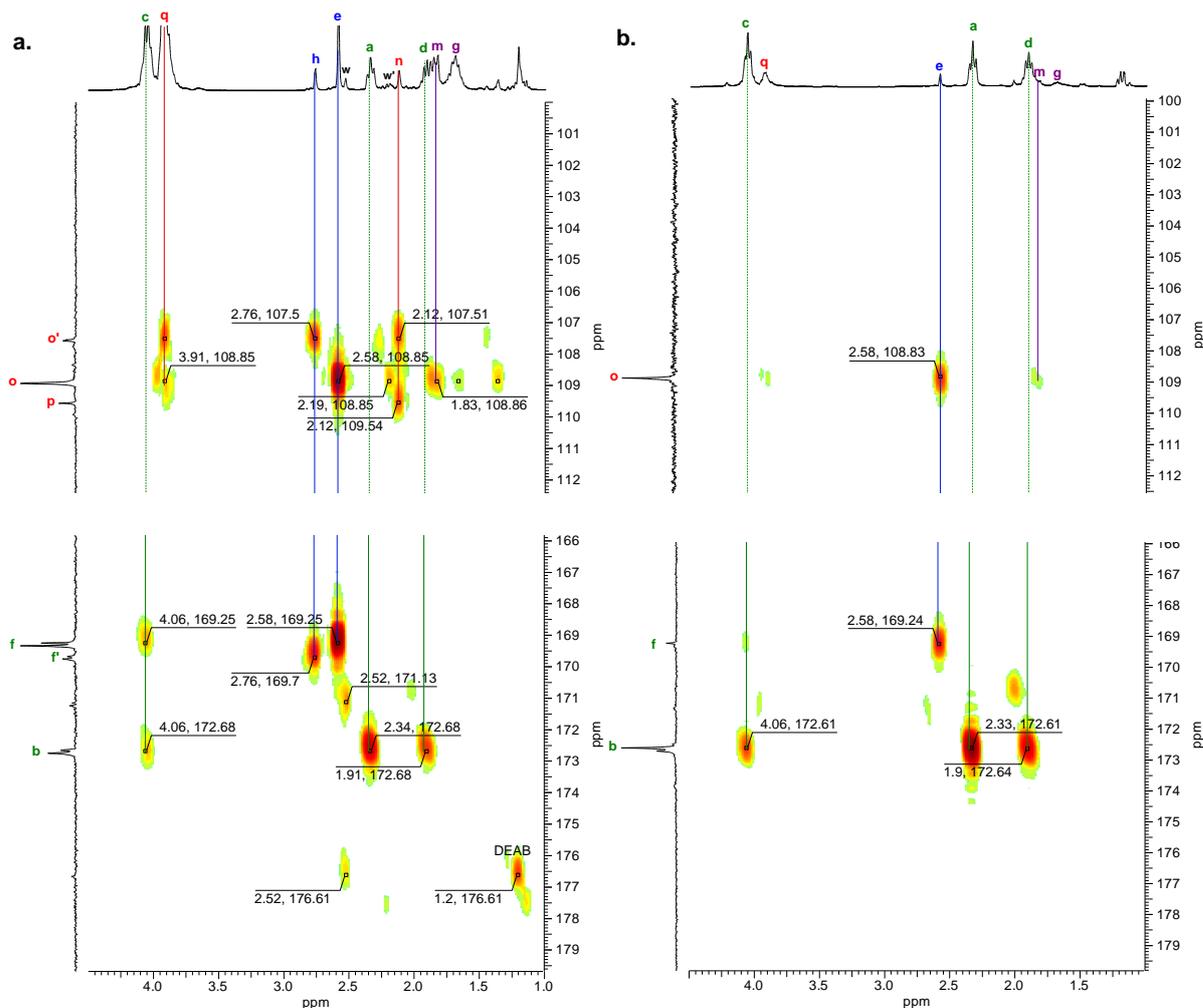
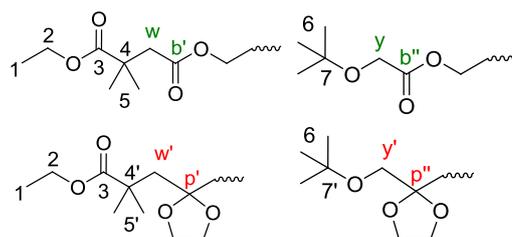


Figure 10: Figure HMBC des régions spécifiques des acétals (haut) et esters (bas) des poly(C5) effectués à 50°C (a) et 150°C (b)

D'après les déplacements chimiques attendus et ceux obtenus, les pics de faible intensité notés **w**, **w'** ainsi que **y** et **y'** correspondent aux CH₂ issus de la première addition des amorceurs utilisés (DEAB et DTBP, respectivement).



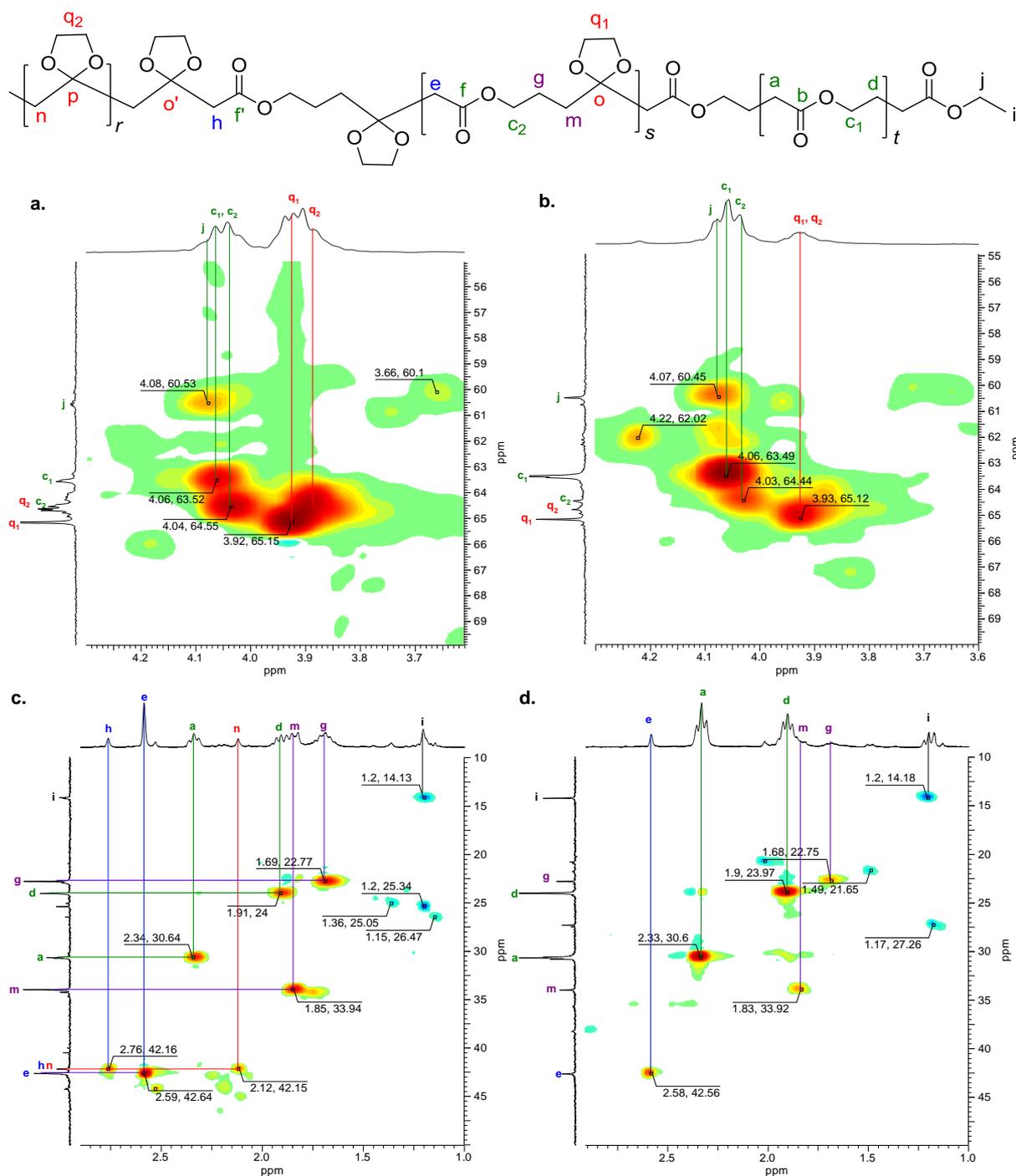


Figure 11: HSQC-ED 50°C (a,c) et 150°C (b,d) ; en rouge les CH_2 , en bleu les CH et CH_3

Enfin, la présence de transfert de type 1,5 peut être attendu au même titre que durant la polymérisation du monomère **C7** et devrait également être prise en compte dans le calcul de pourcentage des motifs esters. Néanmoins, la probabilité de transfert est réduite puisqu'une partie des radicaux propageants ne sont pas ici de types alkyles primaires et d'autre part les conversions ne sont pas très élevées (sauf à 120°C). Ainsi, on peut s'attendre à du transfert uniquement aux températures élevées, mais celui-ci est négligeable. En effet, on observe quelques faibles taches dans la zone 2,3-3 ppm // 35-38 ppm sur la Figure 11d mais l'intensité en RMN ^1H a été jugé négligeable. Les pics relativement intenses caractéristiques du méthyle terminal **i** présents en

RMN ^1H à 1,2 ppm et en ^{13}C à 14,1 ppm correspondent donc majoritairement aux terminaisons. D'autre part, les faibles masses molaires obtenues tendent à confirmer que le transfert est peu présent ici.

Ainsi, une troisième façon de calculer le pourcentage d'ouverture de cycle d'après les spectres RMN ^1H peut être réalisée d'après la formule 8 :

$$\% \text{ ester} = \frac{(I_a + I_e + I_h + I_x)}{(I_a + I_e + I_h + I_x) + (I_n + I_g + I_{x'})} \quad (8)$$

Où I_x et $I_{x'}$ correspondent à I_w et $I_{w'}$, ou I_y et $I_{y'}$, selon l'amorceur utilisé

Où I_g remplace I_m en faisant l'hypothèse que leurs intégrations sont identiques car I_m n'est pas disponible

A partir de ces différentes formules proposées utilisant la RMN ^1H ou ^{13}C , le calcul du pourcentage d'ouverture de cycle aux différentes températures a pu être effectué. Les résultats obtenus sont extrêmement proches avec chaque méthode (Tableau 4). On remarque que l'écart entre les valeurs est quasiment inexistant à 120 et 150°C tandis qu'il est inférieur à $\pm 5\%$ aux basses températures. Il semble donc que les trois méthodes sont valables et surtout que la méthode basée sur les intégrations en RMN du carbone (méthode I) est tout à fait fiable bien que donnant des résultats légèrement plus faibles.

Tableau 4: Résultats d'ouverture du cycle C5 à chaque température, suivant la méthode de calcul

Température de polymérisation (°C)	Pourcentage en ester (%)			
	méthode I (^{13}C)	méthode II (^1H)	méthode III (^1H)	moyenne
50	45,0	55,4	52,7	51,3
70	55,6	67,1	62,0	60,9
120	73,5	76,0	75,9	75,3
150	84,5	83,6	81,6	83,3

Ainsi, on observe une tendance parfaitement linéaire du pourcentage d'ouverture de cycle avec la température, ce qui permet de passer d'environ 50% d'unité esters à plus de 80% en augmentant la température de 100°C. En extrapolant dans ces mêmes conditions, il faudrait chauffer au-delà de 200°C pour obtenir du pur polyester, ce qui ne serait pas très raisonnable. Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentées jusque-là dans la littérature concernant la tendance mais aussi les valeurs de pourcentage d'ouverture de cycle [20, 21] (Figure 12).

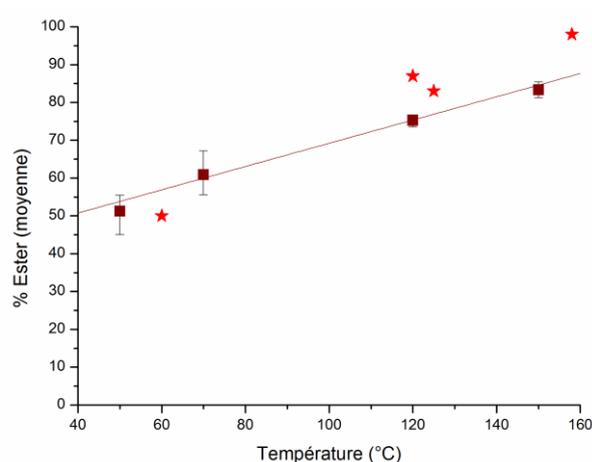


Figure 12 : Pourcentage d'ouverture de cycle en fonction de la température de polymérisation du monomère C5 ; ce travail (■) ; littérature (★)

II.2.3. POLYMERISATION DU MONOMERE **C6**

De la même manière, le monomère à 6 chaînons a été polymérisé à différentes températures. Les quantités de polymères précipités recueillis étant plus faibles que dans le cas précédent, les incertitudes sont plus grandes et un échantillon à 100°C a été rajouté pour pallier à cela. Les masses molaires sont là aussi plutôt faibles par rapport aux masses obtenues avec le monomère **C7** (Tableau 5).

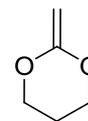


Tableau 5: Conditions et résultats de polymérisation du monomère **C6**

T (°C)	Amorceur	Temps (h)	Conv.	M_p (g.mol ⁻¹)
50	DEAB	50	0,61	2800
70		24	0,37	2200
100	TBEC	16	0,39	1900
120	DTBP	18	0,62	3200
150		1	0,44	5100

On remarque tout d'abord que les spectres RMN ¹³C des polymères effectués aux différentes températures présentent les mêmes caractéristiques que celles déjà vu précédemment pour le poly(**C5**): On constate la présence de pics correspondant aux esters et aux acétals à toutes les températures, et l'augmentation de celle-ci provoque une évolution de l'intensité et du nombre de pics en défaveur de la quantité de polyacétal. En revanche, on observe une différence remarquable à propos des intensités relatives. En effet, alors que précédemment, l'intensité des pics ester dépassait largement l'intensité des pics acétals pour la température de 150°C, les intensités sont ici beaucoup plus proches. De plus, le pic **b** est ici quasiment absent à basse température. Ainsi, il semble au premier abord que la proportion d'ouverture de cycle du monomère **C6** soit plus faible que celle du monomère **C5**.

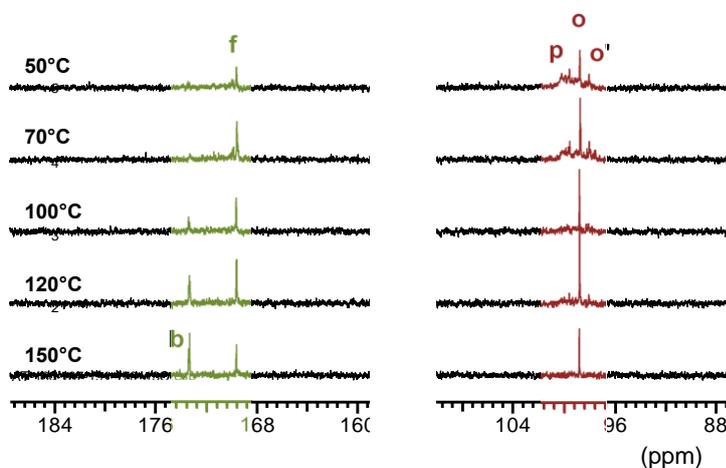


Figure 13: Spectre RMN ¹³C de poly(**C6**) réalisés à différentes températures, zoom sur les zones caractéristiques des esters et des acétals

Puisque nous avons vu précédemment que le calcul des pourcentages d'ester est réalisable par RMN du ^{13}C , nous l'avons également effectué ici avec la même formule 9. Les résultats confirment que l'ouverture de cycle est bien plus faible avec ce monomère puisqu'il atteint moins de 60% à 150°C.

$$\% \text{ ester} = \frac{(I_{\text{esters}})}{(I_{\text{esters}} + I_{\text{acétals}})} \quad (9)$$

Les spectres RMN ^{13}C étant dans ce cas moins bien résolus, nous avons là aussi vérifié la conformité de ces valeurs en réalisant le calcul par les intégrations des spectres RMN ^1H . La caractérisation complète des spectres RMN s'est avérée plus complexe (Figure 14).

Tout d'abord, la majorité des massifs de pics en RMN ^1H a pu être attribuée et confirmée par les RMN 2D. En particulier, l'attribution des pics correspondant aux motifs esters **a**, **c**, **d** et **e** dont on observe la proximité avec le carbonyle **b** à 173 ppm grâce aux corrélations HMBC (Figure 15b). L'attribution des pics **h** et **h'** à respectivement 2,8 et 3,0 ppm est également confirmée par les taches de corrélation HMBC avec les pics d'acétals **o** et **o'** (à 98,5 et 97,8 ppm) et d'esters **f** et **f'** (169,5 ppm) sur la Figure 15. De plus, les déplacements chimiques des carbones correspondants **h** et **h'** sont dans la zone des 40 ppm, correspondants aux pics attendus (Figure 16).

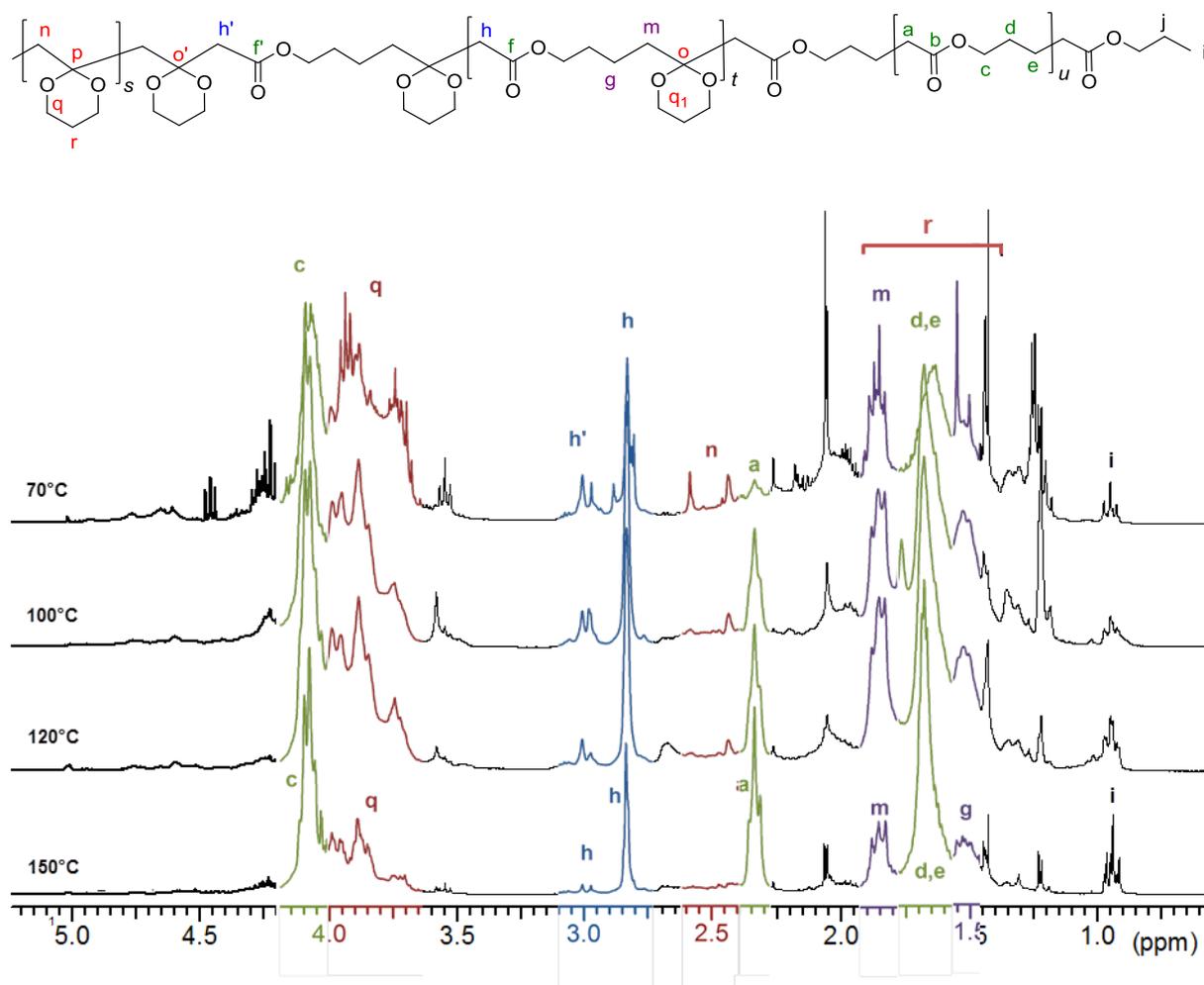


Figure 14: Spectre RMN ^1H des poly(C6) réalisés à différentes températures

D'autre part, le massif autour de 1,8 ppm est attribué aux protons **m** puisque ceux-ci sont proches du carbone acétalique **o** dont on observe leur corrélation en HMBC (Figure 15). Enfin, le pic **g** a été attribué grâce à ses déplacements chimiques ^1H et ^{13}C (Figure 16) et confirmé par des corrélations HMBC avec les pics **m** et par l'évolution de son intensité avec la température.

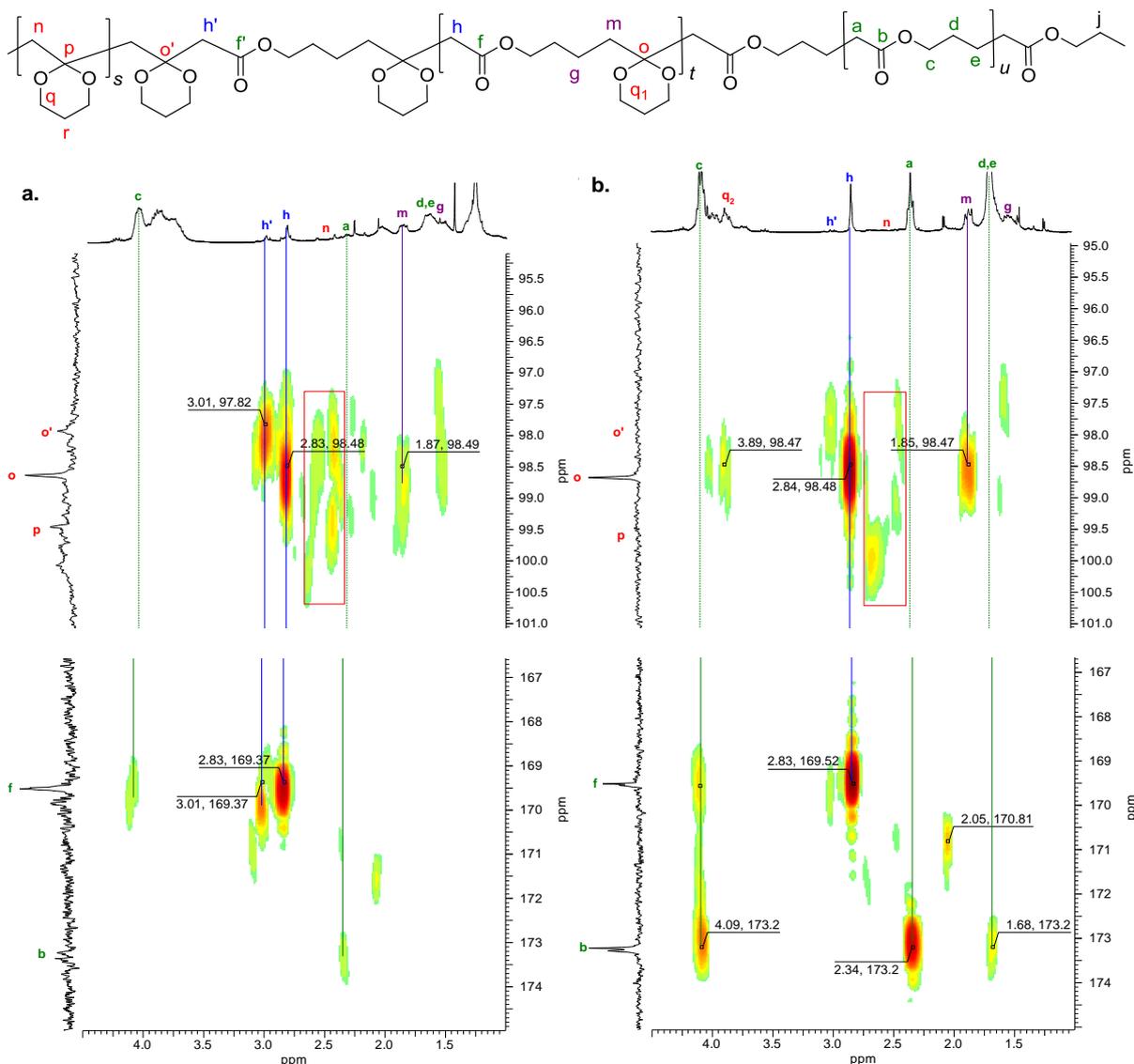


Figure 15: Figure HMBC des régions spécifiques des acétals (haut) et esters (bas) des poly(C6) effectués à 50°C (a) et 150°C (b)

Les pics **n** correspondant aux motifs d'homopolymérisation sont attendus à 2,6 ppm comme en homopolymérisation cationique mais leur présence est difficile à observer en RMN ^1H car ils semblent étalés. Grâce à la séquence HMBC ^1H - ^{13}C , on peut confirmer l'existence de ces pics dans la région entre 2,5 et 2,7 ppm. En effet, il y a plusieurs taches de corrélation visibles dans la zone des acétals à 97,5 et 100,5 ppm sans qu'il n'y ait de taches corrélant avec les esters (rectangle rouge, Figure 15). De plus, ces attributions sont confirmées par la corrélation HSQC ^1H - ^{13}C qui donne un déplacement chimique des carbones **n** autour de 40 ppm (Figure 16).

Comme précédemment, on peut donc réaliser les calculs de pourcentage d'ouverture de cycle d'après les différents motifs, mais la précision est ici moins bonne :

◆ Tout d'abord, en reprenant la formule de Pittman [19] basée sur les pics **q** et **c** représentatifs des CH₂ dans les cycles fermés et des -COO-CH₂- représentatifs des motifs esters, on se confronte au problème de chevauchement des pics.

La Figure 16a-b démontre facilement qu'avec la température, les pics **c** à 4,1//64 ppm augmentent en intensité tandis que les pics **q₂** et **q₃** diminuent et la quantité de **q₁** reste constante. Ainsi, on peut donc supposer que les pics **q₁** correspondent au pic du cycle alterné avec des esters tandis que les pics **q₂** et **q₃** correspondent au pur polyacétal et au motif acetal-acetal-ester sans que l'on sache les différencier. Malheureusement, on observe un fort recouvrement des massifs **q₂** avec **c** en RMN ¹H. Ainsi, la formule (10) proposée par Pittman intègre certains protons caractéristiques des cycles fermés avec les motifs esters et donc surévalue la valeur du pourcentage en motifs ester, surtout lorsque la quantité en polyacétal est importante.

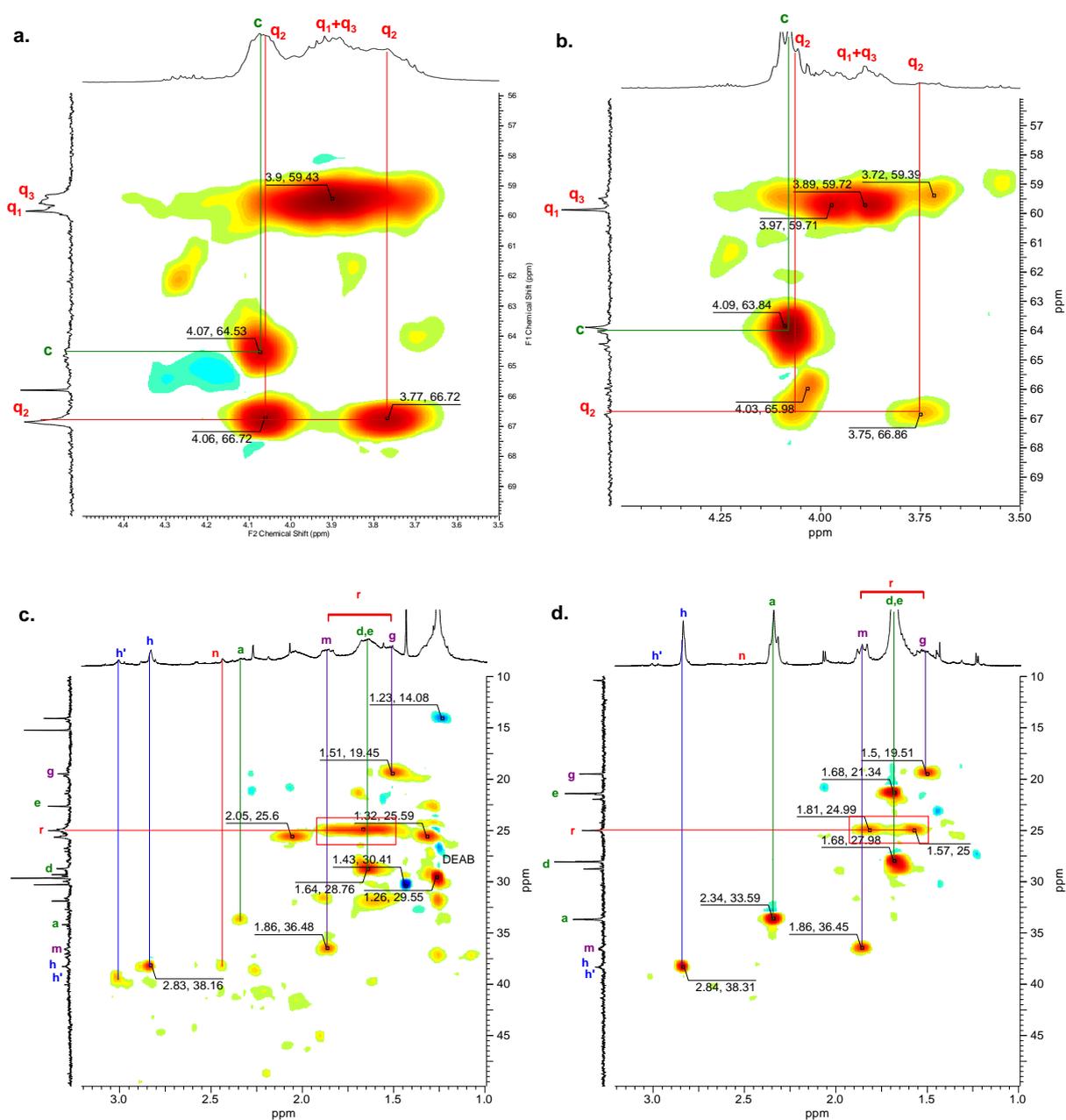


Figure 16: Figure HSQC-ED de la région spécifique des CH₂ déblindés des poly(C6) effectués à 50°C (a) et 150°C (b) et du reste des spectres à 50°C (c) et 150°C (d)

Comme attendu, les résultats obtenus avec cette formule (10) présentent bien des quantités d'ester bien plus élevées à basse température qu'avec la formule 12 (Tableau 6). Il y a néanmoins au maximum 70% d'unités ester à 150°C en utilisant cette formule, ce qui est toujours nettement moins que dans le cas du monomère **C5**.

$$\% \text{ ester} = \frac{(I_c)}{(I_c + I_q/2)} = \frac{(I_{4,0-4,5})}{(I_{4,0-4,5} + I_{3,4-3,9}/2)} \quad (10)$$

♦ En s'intéressant cette fois-ci aux pics correspondants au CH_2 appartenant initialement à la double liaison du monomère, on se confronte là aussi à des recouvrements de pics. En effet, la RMN HSQC (Figure 16c-d) nous permet de retrouver les protons **r** appartenant aux cycles fermés qui forment un vaste massif de 1,4ppm à 1,9ppm et qui corrént avec le pic de carbone à 25ppm. Ainsi, il y a un recouvrement entre les massifs des pics **m** à 1,85ppm avec les pics **r** qui peuvent surestimer cette fois-ci la quantité d'acétals présents dans les copolymères avec la formule 11.

$$\% \text{ ester} = \frac{(I_a + I_h + I_{h'})}{(I_a + I_h + I_{h'}) + (I_n + I_m)} \quad (11)$$

Bien que la majorité des massifs soient attribués avec une bonne assurance, la complexité des spectres ne nous permet pas ici d'avoir une attribution complète des signaux RMN. Ainsi, la précision obtenue est moins élevée comparée à celle obtenue avec le monomère **C5**. Ceci est nettement visible sur le Tableau 6 où l'écart entre les différents résultats est significatif, surtout pour les basses températures où la proportion en ester est plus faible ($32 \pm 13\%$).

Tableau 6: Résultats d'ouverture du cycle C6 à chaque température, suivant la méthode de calcul

Température de polymérisation (°C)	Pourcentage en ester (%)			moyenne
	méthode I (^{13}C)	méthode II (^1H)	méthode III (^1H)	
50	18,7	44,1	32,9	31,9
70	29,8	47,1	32,3	36,4
100	41,2	57,7	41,3	46,7
120	45,8	58,4	43,7	49,3
150	58,6	69,9	56,1	61,5

Néanmoins, les résultats permettent de tracer une évolution linéaire du pourcentage d'ouverture de cycle avec l'augmentation de la température comme cela est attendu. Les résultats présentent tous un pourcentage d'ouverture faible à basse température (20-40% à 50°C) et peu élevé à haute température (55-70% à 150°C). Ceci est nettement inférieur à l'unique valeur indiquée dans la littérature qui est de 85% d'ouverture à 130°C [20]. En effet, à cette température, nos résultats indiquent plutôt 50-60% d'esters (Figure 17).

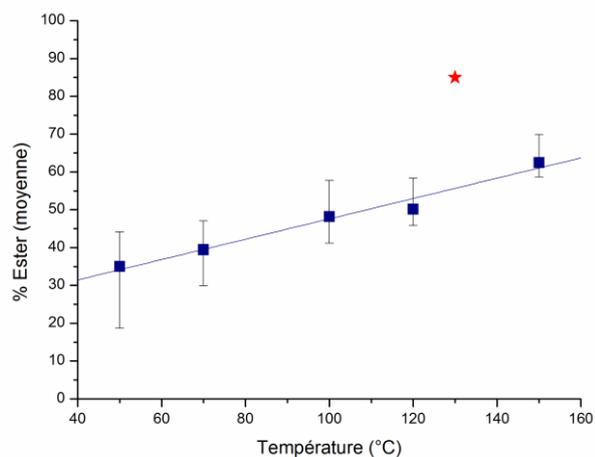


Figure 17: Pourcentage d'ouverture de cycle en fonction de la température de polymérisation du monomère C6 ; ce travail (■) ; littérature (★)

II.2.4. POLYMERISATION DU MONOMERE C5H

Le monomère à 5 chaînons possédant un cyclohexane a également été polymérisé avec succès, et ce, à haute température (Tableau 7). En effet, les données de la littérature indiquent que ce monomère polymérise exclusivement par polymérisation vinylique [7], ainsi uniquement les températures élevées favorables à l'obtention de polyester ont été testées. Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, les polymères obtenus ont permis de confirmer ce résultat puisqu'uniquement des polyacétals ont pu être décelés par analyse RMN (Figure 18 et Figure 19).

Tableau 7: Conditions et résultats de polymérisation du monomère C5H

T (°C)	Amorceur	Temps (h)	Conv.	M_p (g.mol ⁻¹)	% ouverture de cycle
120	DTBP	20	-	70 000	0
150		2,5	-	40 000	0
160	ABIB	25	-	13 000	0

En effet, aucune quantité significative de polyester n'a pu être observée dans les spectres RMN ¹³C (Figure 18) alors qu'un pic significatif de polyacétal est clairement visible à 109 ppm. Les RMN 2D (Figure 19) confirment la structure de type polyacétal puisque tous les pics peuvent être identifiés facilement.

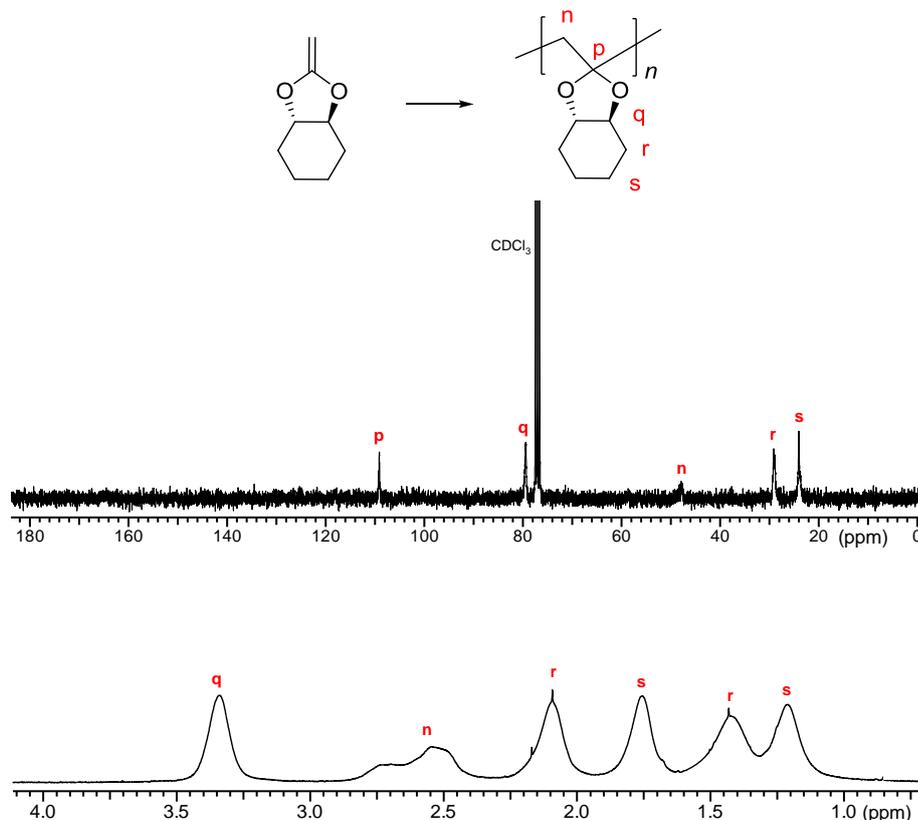


Figure 18: Spectre RMN ¹³C et ¹H du poly(C5H)

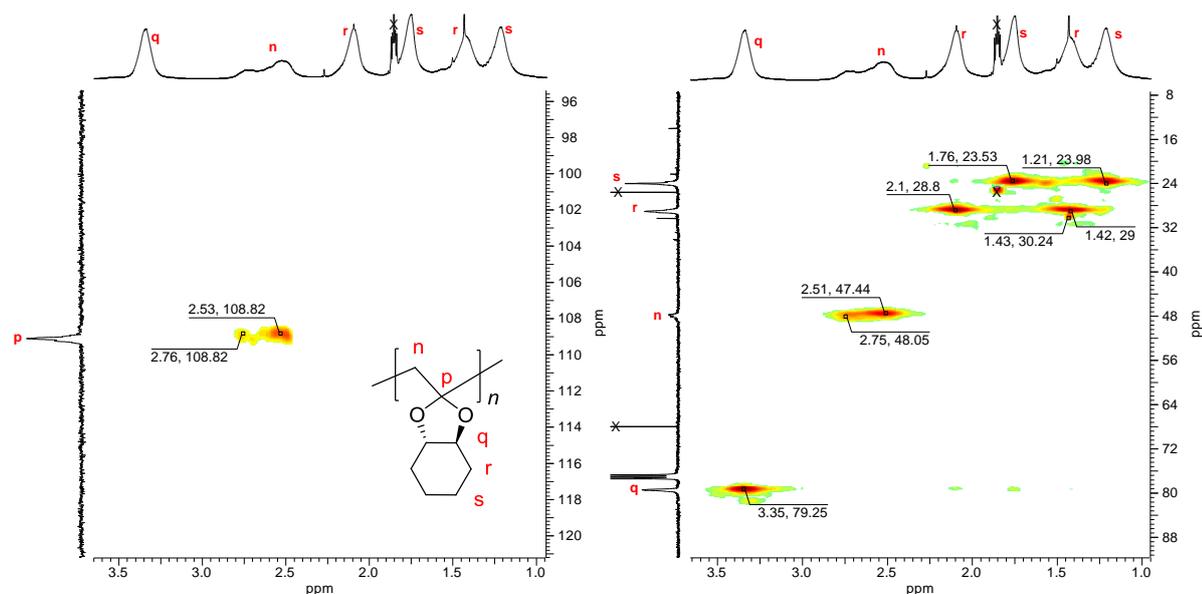


Figure 19: HMBC et HSQC du poly(C5H) précipité

On remarque que les masses molaires sont étonnamment élevées par rapport aux résultats obtenus jusqu'à présent. En effet, les masses déterminées pour les copolymères polyester-polyacétal ne dépassent pas les $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ tandis qu'elles sont dans ce cas de 10000 à $70000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On pourrait émettre un doute sur la voie d'obtention de ces polyacétals et penser qu'ils ont été réalisés par voie cationique. Néanmoins, les conditions opératoires ont été les mêmes que précédemment et ont prouvé leur efficacité à inhiber la polymérisation cationique. Ce résultat pourrait donc s'expliquer par la structure rigide du polyacétal en comparaison aux polyesters ou copolymères. Ainsi, le volume hydrodynamique du polymère devrait être complètement différent en sachant que les valeurs de masses obtenues sont toujours réalisées avec une calibration polystyrène. Enfin, l'obtention de hautes masses molaires pour cette structure correspond précisément avec les résultats de la littérature [7].

II.2.5. CONCLUSION

En réalisant cette étude de caractérisation des copolymères formés à différentes températures, nous avons pu confirmer les résultats issus de la littérature. En effet, l'ordre de facilité d'obtention des polyesters obtenu est sensiblement le même : $\text{C5H} \ll \text{C6} < \text{C5} < \text{C7}$. D'autre part, nous apportons plus de précision :

Les monomères C5 et C6 possèdent une capacité à former des polyesters relativement proche et dont l'évolution avec la température suit une pente identique. Enfin, le monomère C5 donne des pourcentages en polyester plus élevés que le monomère C6, ce qui n'a jusqu'à présent jamais été clairement identifié (Figure 20). Les relations linéaires obtenues constituent ainsi notre propre référentiel concernant le comportement des différents monomères et particulièrement des C5 et C6. C'est donc la base de notre travail théorique.

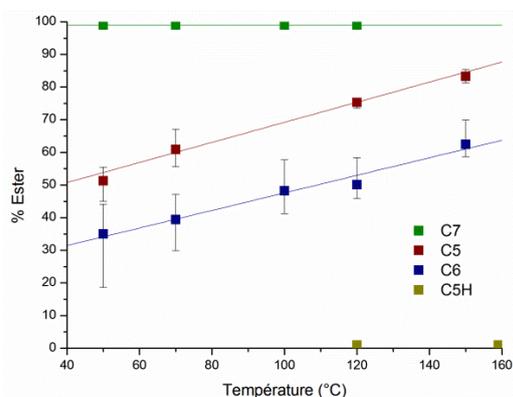


Figure 20: Pourcentage d'ouverture de cycle en fonction de la température de polymérisation pour les différents monomères

III. ETUDE THEORIQUE

Afin de tenter une rationalisation théorique des données expérimentales, nous avons choisi de nous appuyer sur la modélisation moléculaire en étudiant les monomères polymérisés précédemment et en complétant l'étude avec d'autres monomères pertinents pour comprendre les relations de structure-réactivité des CKA.

III.1. MONOMERES ET RADICAUX CYCLIQUES ETUDIES, ANALYSE CONFORMATIONNELLE

Les différentes structures de monomères et de radicaux adduits ont été optimisées par la méthode DFT B3LYP/6-31G(d) couramment utilisée pour son excellent rapport qualité de résultat/temps de calcul [4]. De plus, cette méthode a prouvé son efficacité dans l'étude conformationnelle des hétérocycles [22, 23]. Les macroradicaux acétalyle propageant avant ouverture de cycle ont également été optimisés, et pour ce faire, nous avons simulé la chaîne polymère par un groupement méthyle. Cela permet de simuler la gêne stérique sans nécessiter un coût de calcul important tout en réduisant les erreurs d'énergies dues aux libres rotations des chaînes.

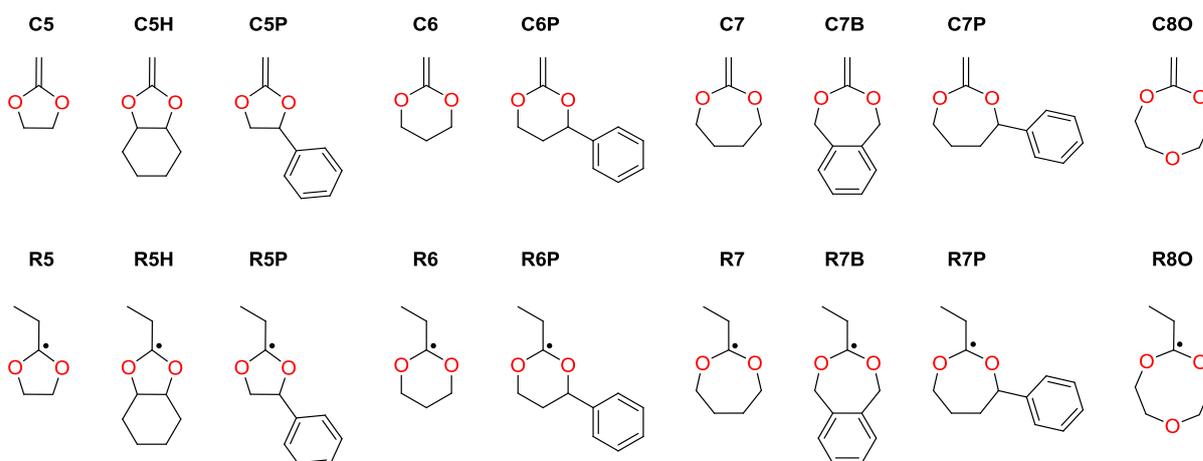
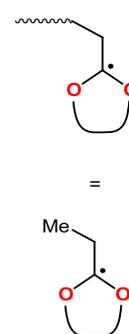


Figure 21: Liste des monomères étudiés par modélisation moléculaire et des radicaux fermés correspondants

Tout d'abord, nous nous sommes assurés de la géométrie des cycles modélisés en se basant sur les études conformationnelles de molécules proches (1,3-dioxolane, 1,3-dioxane, 1,3-dioxepane, 1,3-dioxocane) disponibles dans la littérature.

III.1.1. CYCLES A 5 CHAINONS

Pour ce type de cycles, les conformations possibles sont de types enveloppes ou demi-chaînes (croisées, Twist en anglais) (Figure 22). L'étude du 1,3-dioxolane et du 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane, par mécanique moléculaire basée sur les champs de forces empiriques, a montré que l'écart énergétique est tellement faible entre ces différentes géométries ($1,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que la pseudorotation est libre [24]. Avec le substituant 2,2-diméthyle, les

conformations enveloppes sont des états de transition alors que la conformation la plus stable est la demi-chaise **4,5T**.

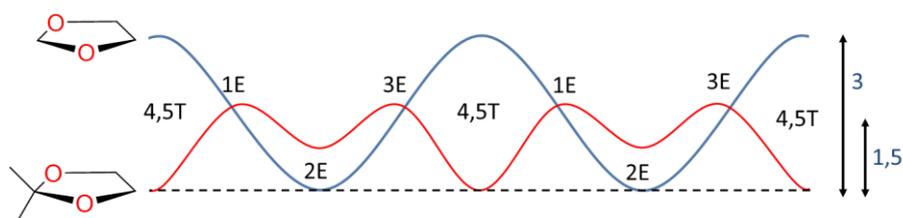
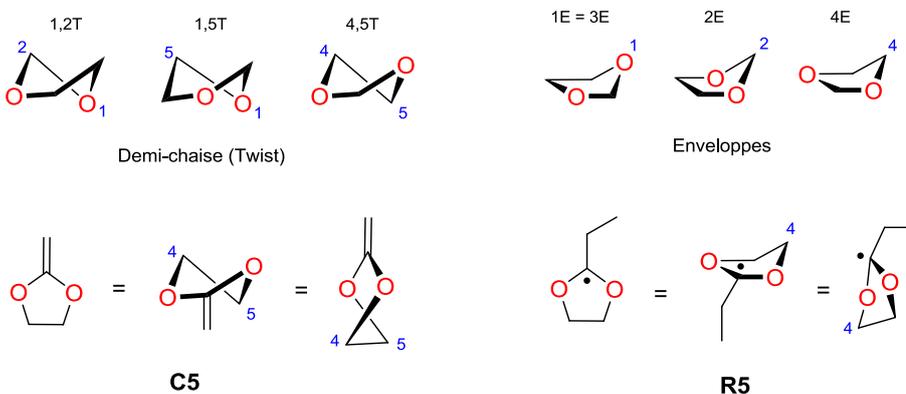
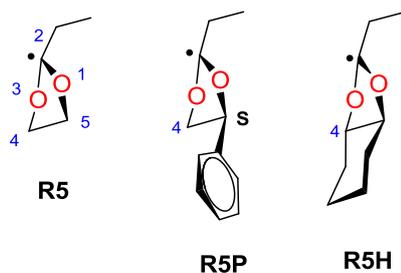


Figure 22: Profils d'énergie de pseudo-rotation (kJ.mol^{-1}) calculés pour le 1,3-dioxolane (en bleu) et le 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane [24]

◆ Après optimisation du monomère **C5**, c'est précisément cette conformation que nous avons obtenue. Dans le cas du radical **R5** correspondant au monomère **C5** après addition d'un radical méthyle, la géométrie la plus basse en énergie que nous avons obtenue correspond à une conformation enveloppe **4E**.



◆ La structure du cycle des monomères **C5H** et **C5P** et des radicaux **R5H** et **R5P** est sensiblement identique puisqu'on retrouve ces structures de type **4,5T** pour les monomères et **4E** pour les radicaux. On remarque que l'apport du cycle aromatique (configuration **S** la plus stable) ne change presque rien à la géométrie du cycle alors que pour le radical **R5H** (trans), le cyclohexane impose un peu plus de changements sur la structure **4E** du dioxolane qui s'approche de la structure **4,5T**. Par exemple les angles dièdres O3-C4-C5-O1 et O3-C2-O1-C5 des radicaux **R5**, **R5P** et **R5H** sont respectivement de 28,02 ; 29,57 et 39,05° ainsi que de -6,73 ; -4,88 et 2,13°.



III.1.2. CYCLES A 6 CHAINONS

Dans ce cas, les différentes conformations présentent des écarts d'énergies bien plus importants. Etudier les bonnes conformations est donc ici primordial. Une étude théorique des différents conformères du 1,3-dioxane par méthode DFT issue de la littérature démontre que le basculement des conformations se produit de la même manière que dans le cas du cyclohexane [25] : la forme la plus stable est la conformation chaise alors que la conformation bateau ainsi que les demi-chaises sont des états de transitions. Cependant la conformation bateau-croisé (ou bateau flexible) est dans un minimum local et peut prendre deux sous-conformations distinctes **1,4T** et **2,5T** selon la position des oxygènes (Figure 23). Celles-ci ont un faible écart d'énergie. De plus, Il est montré que les différences d'énergies entre les diverses conformations sont également dans la même gamme que pour le cyclohexane.

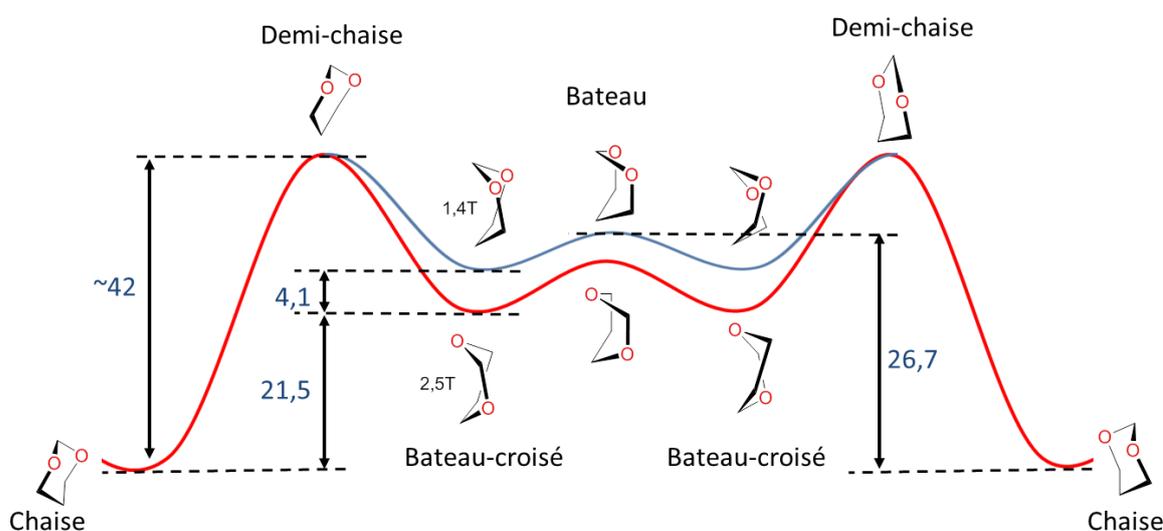
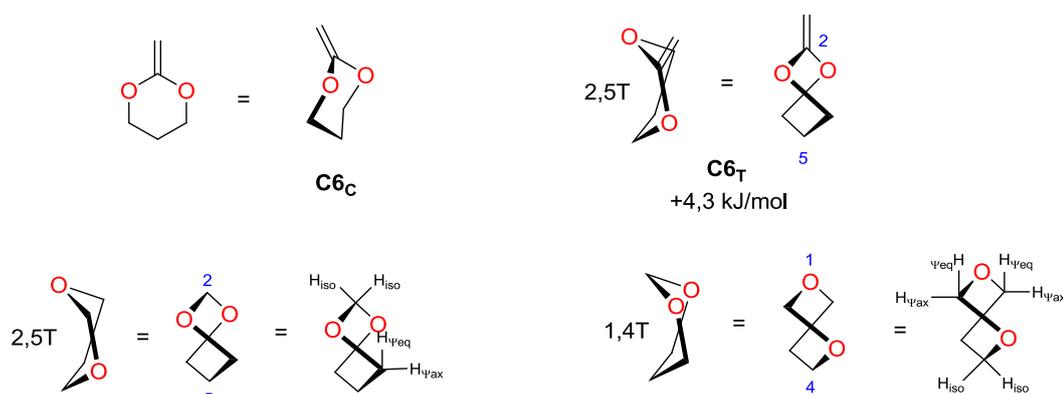
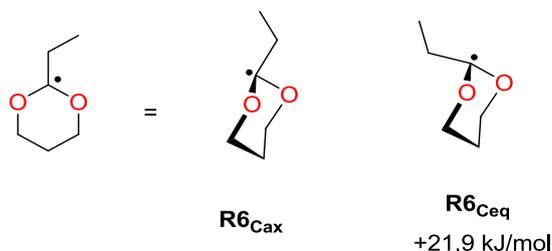


Figure 23: Profil énergétique du basculement de conformation du 1,3-dioxane (kJ.mol^{-1}) [25]

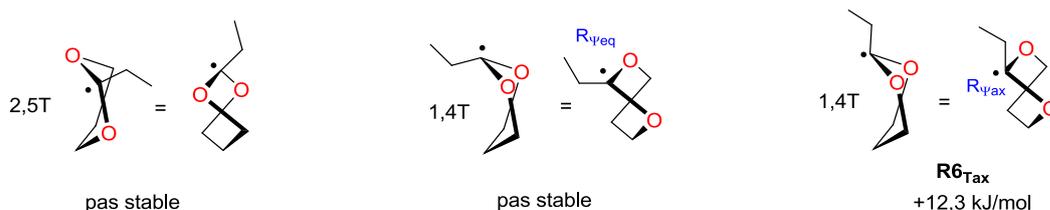
♦ La structure du monomère la plus stable que nous avons obtenue correspond à la conformation chaise **C6_C** tandis que de manière intéressante, la conformation bateau croisé **C6_T** (de type 2,5T) est assez proche en énergie ($4,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cela s'explique probablement par le fait que la répulsion des hydrogènes isoclinaux est ici absente et qu'il y a une forte symétrie.



♦ Pour ce qui est du radical fermé **R6**, la forme chaise possède 2 conformères différents selon que le radical soit placé en position axiale ou équatoriale. Il est connu que les substituants se placent favorablement en position équatoriale [26] et on retrouve cela puisque la structure la plus stable **R6_{Cax}** correspond à celle où le groupement éthyle est placé en équatorial, soit lorsque le radical est en position axiale. La conformation opposée **R6_{Ceq}** est plus haute en énergie de 21,9 kJ.mol⁻¹.



L'optimisation du radical dans ses différentes conformations croisées possibles a été également réalisée. Entre les structures 2,5-Twist ; 1,4-Twist avec le radical placé en position pseudo-équatoriale et 1,4-Twist avec le radical en position pseudo-axiale ; seulement la dernière a pu être obtenue. Cette structure **R6_{Tax}** a une énergie intermédiaire entre les deux structures chaises précédentes (12,3 kJ.mol⁻¹ en relatif à **R6_{Cax}**).



♦ Il en va de même pour le monomère comportant un cycle aromatique en position alpha d'un des oxygènes; les structures sont alors **C6P_C** et **C6P_T** ainsi que **R6P_{Cax}**, **R6P_{Ceq}** et **R6P_{Tax}**. Le cycle aromatique est placé en position équatoriale dans la conformation chaise, et dans la position isoclinale correspondante dans le cas de la structure bateau-croisé.

III.1.3. CYCLES A 7 CHAINONS

Dans le cas des cycles à 7 chaînons, l'étude théorique des conformères du 1,3-dioxépane réalisée par Freeman [27] indique la présence de quatre conformations chaises-croisées TC (pour l'anglais Twist-Chair) dont une est vraiment plus basse (**TC2**) que les autres qui sont sensiblement identiques (+13-16 kJ.mol⁻¹). De plus, deux conformations bateau ont été identifiées dont une est assez basse en énergie (**B1**) tandis que la seconde (**B2**) est au contraire très élevée. Une partie des conformations a pu être reliée par des états de transitions placés sur le profil énergétique (Figure 24).

Nous avons tout d'abord pu confirmer ces tendances par le calcul en trouvant des écarts de 11-15 kJ.mol⁻¹ en relatif avec la conformation **TC2** pour les différentes structures proposées.

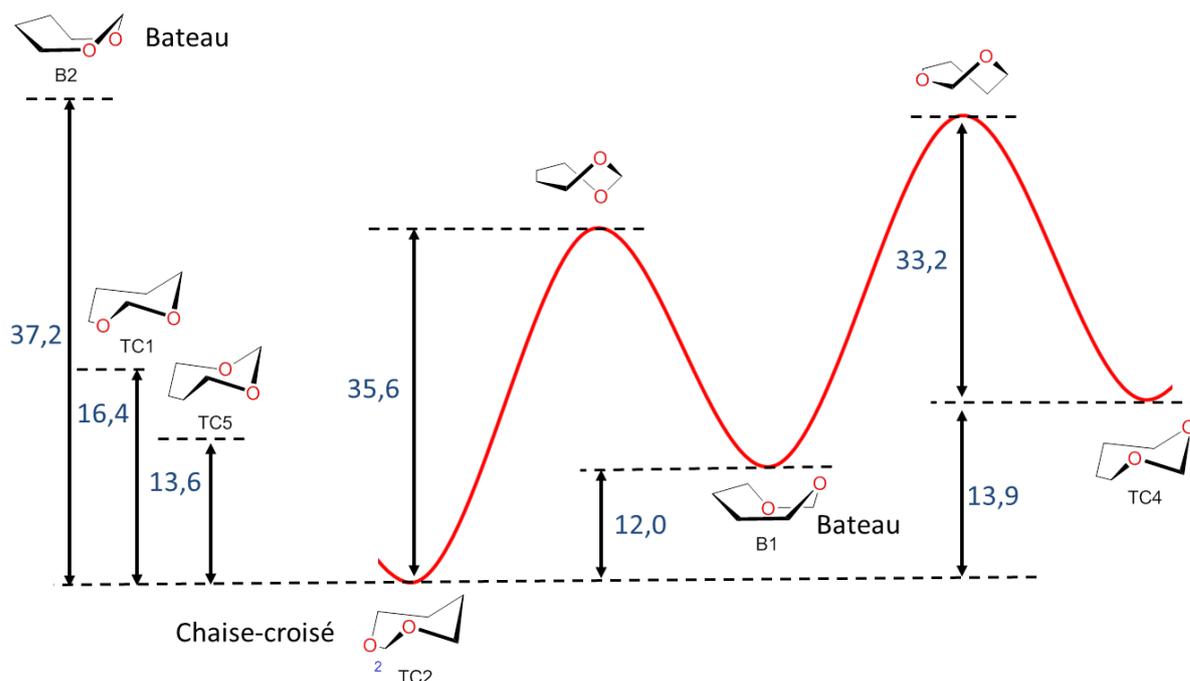
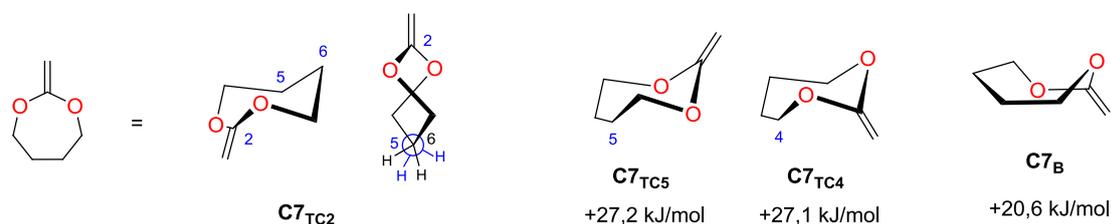
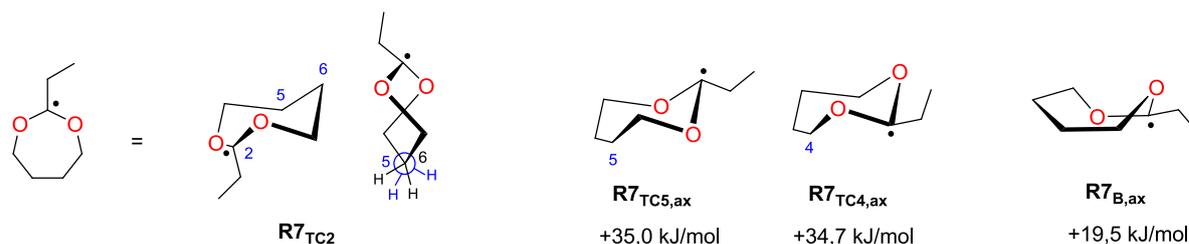


Figure 24: Les différentes conformations du 1,3-dioxepane recensées ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [27]

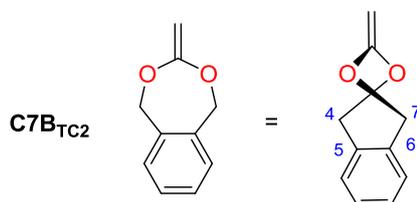
◆ Le monomère **C7** correspondant peut prendre quatre structures différentes : les trois chaises twistées **C7_{TC2}**, **C7_{TC5}** et **C7_{TC4}** ainsi qu'une conformation bateau **C7_B** mais les trois dernières conformations ont une énergie bien plus élevée.



◆ Dans le cas du radical, la géométrie de plus basse énergie correspond également à la chaise croisée **R7_{TC2}**. Contrairement au cas du cycle à 6 chaînons, la molécule est symétrique donc il n'y a pas ce problème concernant le radical en position axiale ou équatoriale ; le radical est sur une des positions isoclinales. Nous avons également pu obtenir d'autres conformations plus hautes en énergies de 20 à 35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans ces derniers cas, les calculs ont été effectués avec le radical en position pseudo-axiale puisque c'est le cas le plus favorable. Il est intéressant de remarquer que la différence d'énergie entre les conformations est bien plus forte dans ce cas que dans les précédents.

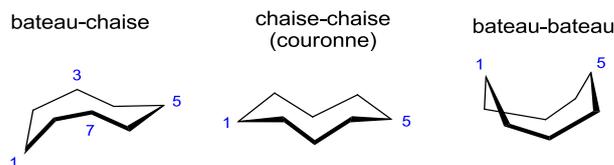


♦ Le monomère **C7P** avec son radical **R7P** ainsi que le monomère **C7B** et le radical **R7B** correspondent également à cette structure à la différence près des angles qui sont plus fermés pour les deux derniers. En effet, le cycle aromatique fige les deux carbones 4 et 7 dans le plan du cycle (l'angle dièdre C4-C5-C6-C7 est de 5° alors qu'il est de 50° chez le monomère **C7**) par conséquent, l'unique autre conformation possible est de type bateau mais elle est très élevée en énergie.



III.1.4. CYCLES A 8 CHAINONS

Enfin, pour le cas des cycles à 8 chaînons, il existe 3 principales familles de conformations. Tout d'abord, les conformations bateau-chaise (BC) sont classiquement les plus stables puis viennent les conformations couronnes (TCC) qui sont assez proches en énergie et les conformations bateau-bateau (BB) dont l'énergie est bien plus haute. Les barrières énergétiques entre ces familles sont substantielles puisqu'elles sont de l'ordre de 40 kJ.mol^{-1} . L'exemple du cyclooctane montre qu'à température ambiante, il y a environ 5% de la molécule qui se trouve sous la forme couronne [28].



Nous avons moins d'informations issues de la littérature concernant les géométries du 1,3-dioxocane, néanmoins une étude semi-empirique de type AM1 a permis d'obtenir la conformation théoriquement la plus stable. Il s'agit du conformère de type Bateau-chaise noté **BC-1,3** [28].

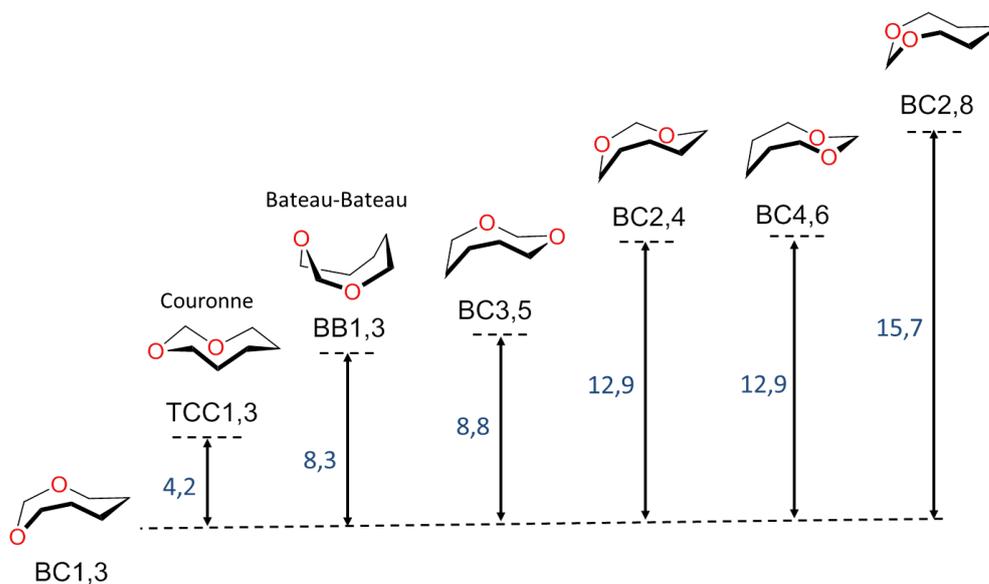
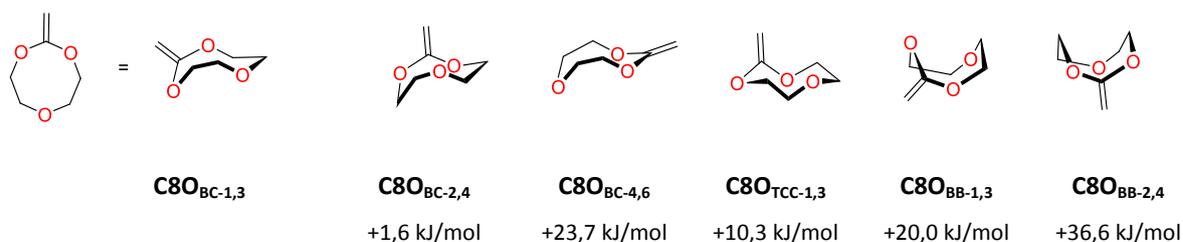


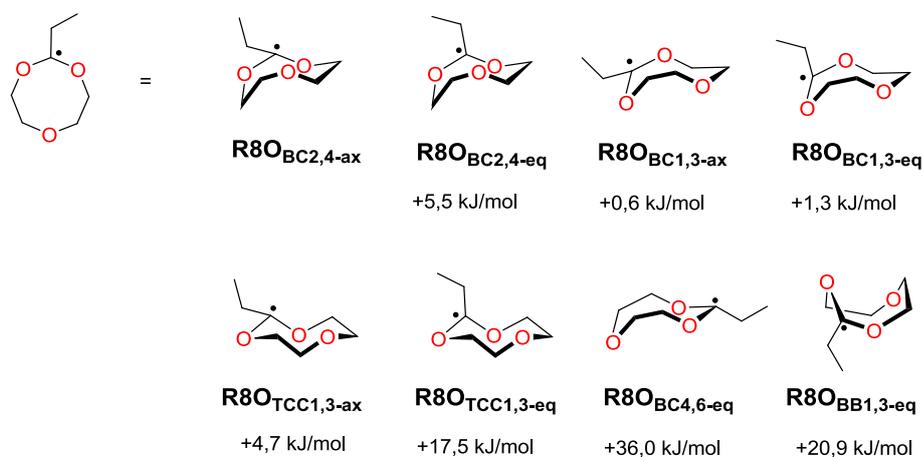
Figure 25: Les différentes conformations du 1,3-dioxocane recensées (kJ.mol^{-1}) [28]

D'autres conformations plus hautes en énergies ont été obtenues mais les barrières énergétiques reliant ces conformations n'ont pas été étudiées. Il est important de noter que la méthode AM1 est là encore plus intéressante au niveau de la géométrie des conformations plutôt que des valeurs d'énergies obtenues.

◆ Les structures possibles du monomère **C8O** sont sensiblement différentes puisque nous rajoutons un oxygène dans le cycle ainsi que la fonction exo-méthylène. Néanmoins, la conformation la plus basse obtenue est également de type **BC-1,3** bien qu'elle soit très proche de **BC-2,4** avec seulement $1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ d'écart. Enfin, à part la structure couronne **TCC-1,3**, les autres structures potentielles du monomère sont hautes en énergies.



◆ L'optimisation des géométries du radical correspondant **R8O** a permis d'obtenir d'autant plus de conformations différentes dont plusieurs sont assez proches en énergies. Tout d'abord, les **BC-2,4** et **BC-1,3** sont là aussi les conformations les plus basses en énergies.



On retrouve la même problématique que pour les cycles à 6 chaînons où chacune des conformations peut avoir le radical en position pseudo-axiale ou pseudo-équatoriale, toutefois les écarts sont très réduits dans ce cas (maximum $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Il est intéressant de noter qu'une seule des conformations couronnes est basse en énergie (avec le radical en position axiale) alors que l'autre est assez élevée. Toutes ces possibilités compliquent les études puisqu'aux températures de polymérisation, les 5 premières structures ont quasiment la même probabilité d'existence. De la sorte, nous ferons nos calculs d'après la conformation **R8O_{BC2,4-ax}** mais en n'écartant pas la réactivité des autres espèces.

III.2. OUVERTURE DE CYCLES - ASPECTS THERMODYNAMIQUES

L'enthalpie de réaction (ici enthalpie d'ouverture ou de béta-scission) est la différence d'énergie entre les produits (radical ouvert) et les réactifs (radical cyclique). Souvent, la polymérisabilité des cycles est dépendante de l'enthalpie de réaction [29].

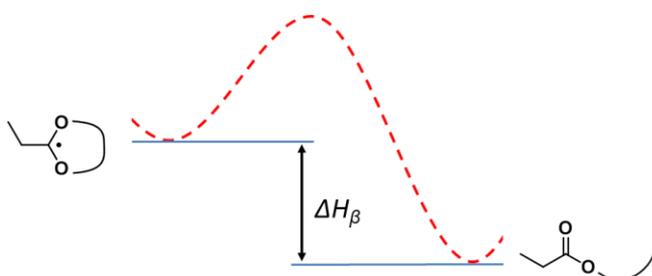


Figure 26 : Schématisation de l'enthalpie d'ouverture de cycle sur le profil de réaction

Suite à l'optimisation des radicaux après ouverture et rotations, les enthalpies d'ouverture ont été calculées pour les différents cycles et sont présentées Figure 27. Tout d'abord, on remarque qu'elles sont toutes négatives, ce qui indique que ces réactions d'ouverture de cycle sont toutes favorisées thermodynamiquement. Le degré de gris sur les histogrammes correspond à la facilité d'ouverture de cycle d'après nos résultats expérimentaux présentés précédemment et la littérature (**C8O**, **C7B**, **C5P** et **C6P**): en gris clair les monomères qui donnent 100% de polyesters ; en noir ceux dont la polymérisation ne permet pas l'ouverture de cycle ; en gris foncé les monomères subissant la compétition entre les deux voies. Il est important de voir de suite qu'il n'y a pas de corrélation directe entre les résultats expérimentaux et les enthalpies d'ouverture. Regardons de plus près les différents paramètres influents.

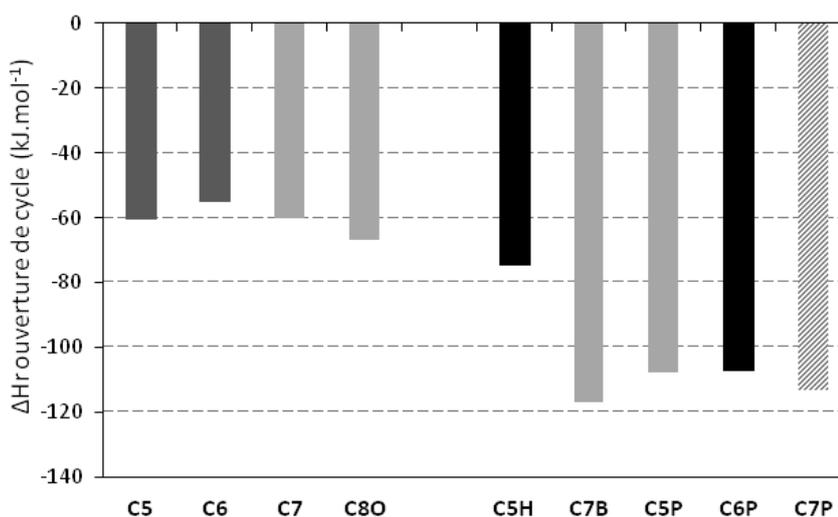


Figure 27: Enthalpies de réaction de l'ouverture des cycles ; d'après la littérature ces monomères s'ouvrent à 100% (gris clair) ; 0% (noir) ; 0% < 100 (en gris foncé) ; résultat inconnu (hachuré).

III.2.1. ROLE DE LA TENSION DE CYCLE

Les différentes publications se basent sur cette tension de cycle pour expliquer la différence d'ouverture de cycle entre les monomères. Bien souvent, cette discussion est réalisée en se basant sur les valeurs connues des cycles entièrement carbonés [20, 30, 31] ; qu'elles soient obtenues d'après des mesures thermochimiques d'enthalpies de formation ou d'après les enthalpies de polymérisation des cycles. Les valeurs de tension de cycle des cycloalcanes [32] présentées Tableau 8 n'indiquent aucune tension pour le cyclohexane en conformation chaise, et des énergies similaires pour le cyclopentane et le cycloheptane. Toutefois, ces tensions de cycle sont très faibles en comparaison de cycles véritablement tendus comme le cyclopropane et le cyclobutane.

En effet, l'énergie de tension de cycle provient de plusieurs facteurs : la déformation des angles de liaisons, l'interaction conformationnelle entre les groupes méthylènes voisins (contrainte de torsion) ainsi que la répulsion entre les hydrogènes (contrainte transannulaire). C'est la déformation des angles de liaisons qui est responsable de la forte tension de cycle des cycles à 3 et 4 chaînons. Dans le cas des cycles de plus grande taille (5, 6, 7 etc..), la tension de cycle n'est pas liée à la déformation des angles de liaisons car ceux-ci adoptent les conformations particulières que l'on a pu voir, justement pour satisfaire les exigences géométriques des liaisons. Dans ces cas-là, la contrainte de cycle résiduelle dépend donc de la torsion et des répulsions de van der Waals. Par conséquent, le remplacement de deux carbones par des oxygènes formant des liaisons plus courtes peut augmenter la tension angulaire mais diminue la tension apportée par les autres paramètres.

Tableau 8: Tensions de cycles issus de la littérature

Taille de cycle	Cycloalcanes	Tension de cycle (kJ.mol ⁻¹) [32]	Acétals cycliques	Tension de Cycle (kJ.mol ⁻¹)	
				$\Delta H_{\text{formation}}$ [33]	$\Delta H_{\text{polymérisation}}$ [34]
3		115,1			
4		110,1			
5		26,0		19,5	21,3
6		0,5		1,3	
7		26,2		25	14,6
8		40,5		55,7	16,5

◆ A notre connaissance, aucune publication traitant de la polymérisation des CKA ne cite des valeurs de tension de cycle adaptées aux CKA. Et pour cause, il y a très peu de littérature sur le sujet des acétals cycliques. Certaines valeurs réalisées dans les années 1960-1970 sont calculées à partir de données expérimentales d'enthalpies de formations réalisées par différents auteurs. La différence entre ces valeurs expérimentales et des enthalpies de formation estimées grâce à des règles empiriques donne les valeurs de tension de cycle $\Delta H_{\text{formation}}$ [33] présentées sur le Tableau 8. Elles sont quasiment similaires aux valeurs pour les cycloalcanes. Le deuxième couple de valeurs correspond à des enthalpies de polymérisation cationique $\Delta H_{\text{polymérisation}}$ d'acétals cycliques obtenues par calcul d'après des mesures cinétiques effectuées également dans les années 1970 [34].

Dans le Tableau 8 On remarque un écart non négligeable entre les valeurs proposées pour les tensions de cycles des 1,3-dioxépane et 1,3-dioxocane. L'une des méthodes basée sur les enthalpies de formation indique l'augmentation de la tension de cycle avec la taille des cycles tandis que la méthode basée sur les enthalpies de polymérisation indique presque l'inverse.

Quoi qu'il en soit, d'après ces valeurs issues de la littérature on remarque que les cycles dioxolane (5 chaînons) et dioxépane (7 chaînons) ont des valeurs assez proches autour de $20 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ tandis que le dioxane (cycle à 6 chaînons) a une tension de cycle négligeable. Ceci n'est visiblement pas suffisant pour expliquer les différences expérimentales observées : le monomère à 7 chaînons **C7** donne exclusivement du polyester tandis que les monomères à 5 et 6 chaînons **C5** et **C6** présentent des caractéristiques assez proches pour donner des copolymères.

◆ En s'intéressant aux enthalpies de réactions des ouvertures de cycle que nous avons pu calculer (Figure 27, page 128), on remarque que pour les cycles simples menant à des radicaux primaires (**C5**, **C6**, **C7** et **C8O**), la différence d'enthalpie est très faible puisqu'elle est de seulement 10 kJ.mol^{-1} pour des valeurs basées autour de -60 kJ.mol^{-1} . Cette valeur de seulement 10 kJ.mol^{-1} au lieu de 20 kJ.mol^{-1} comme proposée par la littérature peut être due à l'incertitude du calcul ou bien à la méthode B3LYP qui est relativement connue pour surestimer les effets de stabilisation. Néanmoins, au vu de la stabilisation totale après ouverture de cycle (-60 kJ.mol^{-1}), il semble que la taille du cycle influe peu du point de vue thermodynamique, et donc que la libération de la tension de cycle ne soit pas le paramètre le plus important.

◆ Plus récemment, le calcul théorique des énergies de tension a été revu avec précision par l'équipe de Lewis grâce à une approche *ab initio* [35]. Il est indiqué une procédure de calcul qui permet d'évaluer les énergies de tension de cycle avec une très bonne fiabilité. L'utilisation d'un modèle de type homodesmotique est préconisée (Figure 28 et annexes). Le principe repose sur le calcul de la différence d'enthalpie entre deux ensembles de molécules ; dont le premier est constitué de molécules linéaires et dont le second contient le cycle étudié ainsi que d'autres molécules linéaires. Les différentes structures modélisées sont choisies de manière à assurer la conservation du nombre et du type d'atomes et de liaisons entre les deux groupes A et B. La différence d'énergie doit alors être la tension de cycle. On parle de modèle homodesmotique et hyperhomodesmotique lorsque le nombre d'atomes des chaînes linéaires du groupe A correspond respectivement à n et $n+1$ atomes du cycle étudié.

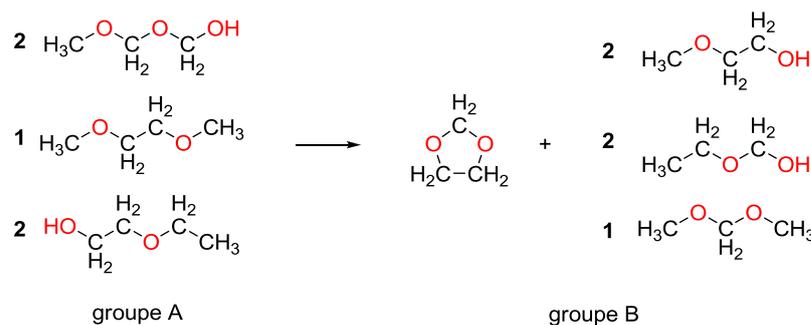


Figure 28: Exemple de modèle hyperhomodesmotique utilisé pour calculer la tension de cycle du 1,3-dioxolane.

Les résultats issus de la littérature concernant des cycles entièrement carbonés sont meilleurs avec la méthode *ab initio* qu'avec la méthode DFT. En effet, la méthode B3LYP présente un écart pouvant aller jusqu'à 13 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ tandis que la méthode MP2/6-311+G(df,pd) permet de retrouver exactement les données expérimentales [35]. Pour vérifier les valeurs proposées par la littérature, nous avons donc utilisé cette méthode pour tenter une modélisation de la tension des acétals cycliques à 5, 6 et 7 chaînons correspondant aux structures géométriques gelées des radicaux adduits présentés précédemment; les résultats sont présentés dans le Tableau 9 et les Annexes II-4 à II-6.

Tableau 9: Tensions de cycles calculées avec la méthode MP2/6-311+G(df,pd) ; a. calcul homodesmotique, b. calcul hyperhomodesmotique

Cycles	Conformation des cycles	Tension de Cycle Calculée ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
	enveloppe	29,0 ^a
	4,5T	42,1 ^b
	4E (R5)	44,2 ^b
	4E (R5H)	42,0 ^b
	chaise	8,7 ^a
	Chaise (R6)	15,6 ^a
	TC2 (R7)	39,1 ^a

◆ La valeur de tension de cycle calculé pour le cyclopentane est plutôt fiable puisqu'elle est proche de la littérature (respectivement 29 et 26 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La tendance des valeurs de tension de cycle calculées suit assez bien celle de la littérature puisqu'on retrouve des tensions de cycles relativement similaires pour les 1,3-dioxolane et 1,3-dioxepane (39-42 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) tandis que l'énergie de cycle du 1,3-dioxane est bien plus basse ($\approx 9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ainsi, la tension de cycle ne peut être le paramètre le plus important pour expliquer la différence de réactivité des monomères puisque la tension de cycle correspondant aux radicaux cycliques **R5H**, **R5** et **R7** est quasiment identique alors que ces monomères ont des comportements complètement différents.

Nous pouvons remarquer en revanche que les valeurs calculées ici sont plus élevées que celles connues jusqu'à présent. Pour le 1,3-dioxane, les valeurs obtenues ne sont pas vraiment proches de 0 tandis qu'il y a plus de 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ d'écart entre la littérature et nos résultats pour le cycle 1,3-dioxolane. Ces écarts peuvent s'expliquer par l'incertitude des mesures expérimentales de la littérature mais également par la complexité des systèmes étudiés de manière théorique. En effet, pour réaliser ces calculs avec les cycles carbonés, il faut seulement optimiser 3 molécules carbonées tandis que pour les acétals cycliques, il est nécessaire d'optimiser entre 8 et 9 molécules pour chaque valeur de tension de cycle. De plus, ces dernières possèdent des fonctions éthers, acétals ou alcools et il est nécessaire de s'approcher des conformations les plus basses en énergies en faisant attention aux liaisons hydrogène. De la sorte, il semble que ces incertitudes s'additionnent et peuvent engendrer des valeurs absolues calculées relativement élevées.

Quoi qu'il en soit, à partir de nos résultats ou de ceux de la littérature, la différence totale d'énergie due au cycle entre les différents acétals cycliques reste inférieure à $28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui n'est pas très élevé au vu des enthalpies d'ouverture calculées préalablement.

III.2.2. ROLE DE LA FONCTION ESTER

Bailey indique dans les premières publications [20, 36] qu'une double liaison $\text{C}=\text{O}$ est plus stable qu'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ d'au moins $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et qu'en conséquence l'ouverture de cycle des acétals cycliques de cétènes serait favorisée d'au moins $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par la formation d'une double liaison $\text{C}=\text{O}$.

D'après nos calculs (Figure 27), cette valeur d'enthalpie d'ouverture de $-120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est uniquement atteinte pour les monomères possédants un cycle aromatique tandis que pour les cycles simples, elle est située autour de $-60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En réalisant un rapide calcul basé sur les énergies standard de liaisons issues de la littérature [37] on peut évaluer la stabilisation due à la création de la fonction ester.

Si on ne prend pas en compte les radicaux, la réalisation de la bêta-scission passe par la rupture d'une liaison $\text{O}-\text{C}$ ainsi que la disparition d'une fonction acétal composée de deux liaisons $\text{C}-\text{O}$ et d'un effet de stabilisation [33], pour former une liaison $\text{C}=\text{O}$ et une liaison $\text{C}-\text{O}$ toutes deux spécifiques de la liaison ester.

Le résultat thermodynamique d'après le calcul effectué sur la Figure 29 indique une stabilisation du système de $-85,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui correspond à la moyenne de nos valeurs calculées. On en conclut donc que la majorité de l'énergie libérée par l'ouverture de cycle provient de la création de la fonction ester.

3 liaisons C-O simples	3 x 351	1 liaison C-O ester	460
Stabilisation O-C-O	70,7	1 liaison C=O ester	749
Somme	1123,5	Somme	1209
$\Delta H = -85,5$			

Figure 29: Calcul de l'enthalpie de la bêta-scission basé sur les énergies standards de liaisons ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

III.2.3. ROLE DE LA STABILISATION DU RADICAL

D'après la Figure 27 (page 128), les écarts d'enthalpie de réaction pour les différents monomères sont en fait liés au type de radical en présence dans les différentes espèces. En effet, les molécules avant ouverture possèdent toutes un radical tertiaire de type acétalyle dont on peut estimer l'énergie de stabilisation (RSE) à -46 kJ.mol^{-1} d'après le Tableau 10 (en additionnant la stabilisation du radical acétalyle secondaire à $-41,4$ et l'écart de stabilisation entre un radical secondaire et tertiaire qui est de 5 kJ.mol^{-1}).

Après ouverture, certains radicaux propageants sont de type alkyle primaire, stabilisés par $-13,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui est le cas des monomères **C5**, **C6**, **C7** et **C8O**. La différence de stabilisation entre le radical avant et après ouverture serait donc approximativement de $+32,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($-13,8 - (-46,4)$). En soustrayant cette déstabilisation à l'enthalpie de la bêta-scission calculée plus haut, on obtient une enthalpie d'ouverture de cycle égale à -53 kJ.mol^{-1} . Ceci correspond exactement au résultat obtenu par la méthode B3LYP/6-31G(d) pour l'enthalpie de réaction du cycle **C6** ne possédant pas de tension de cycle (-55 kJ.mol^{-1}).

Le radical issu de l'ouverture du **C5H** est de type secondaire, théoriquement plus stabilisé d'environ 10 kJ.mol^{-1} (Tableau 10) que son homologue **C5**, ce que l'on observe avec son enthalpie d'ouverture qui est de -75 kJ.mol^{-1} . Enfin, les molécules dont le radical est stabilisé par un cycle aromatique ont des enthalpies de réaction bien plus fortes, autour de -110 kJ.mol^{-1} . Cela correspond à 50 kJ.mol^{-1} de moins que pour les radicaux primaires (environ -60 kJ.mol^{-1}), ce qui est en accord avec les valeurs issues de la littérature (Tableau 10).

Tableau 10: Stabilité relative de différents radicaux [38]

Radical	$\text{H}_3\text{C}^\bullet$	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)_2$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (benzène)	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}$ (benzène)	$\dot{\text{O}}$ (dioxépane)
RSE (kJ.mol^{-1}) ROMP2 à 0K	0	-13,8	-23,3	-28,3	-50,6	-59,7	-41,1

Dans le cas du **C7B** dont le radical propageant est de type benzyle (primaire), on remarque que l'enthalpie d'ouverture est plus forte comparée aux molécules **C5P**, **C6P** et **C7P** dont le radical propageant de type styryle (secondaire) est théoriquement plus stabilisé. On peut supposer qu'il s'agit là de la libération des contraintes imposées au cycle dioxépane par le cycle aromatique comme mentionné dans la section III.1.3.



Ces considérations thermodynamiques permettent donc de valider les différences d'énergies que nous pouvons calculer avec la méthode B3LYP/6-31G(d). Elles montrent également le rôle minime que peut prendre la différence de tension de cycle entre les monomères au regard de l'enthalpie de formation de la liaison ester ainsi que de l'enthalpie de stabilisation des radicaux. En revanche, cette vision thermodynamique n'est pas suffisante pour rendre compte des différences d'ouverture de cycle entre les monomères. Il paraît donc nécessaire de s'intéresser aux aspects cinétiques de l'ouverture des acétals cycliques.

III.3. OUVERTURE DE CYCLE – ASPECTS CINÉTIQUES

L'obtention de données d'ordre cinétique grâce à la modélisation moléculaire passe par la recherche des états de transition menant du réactif cyclique au produit ouvert. La différence d'énergie entre l'état de transition et le réactif est l'énergie d'activation nécessaire à la bêta-scission $\Delta E_{\beta}^{\ddagger}$ (Figure 30). C'est la facilité de franchissement de cette barrière énergétique qui définira la vitesse de la réaction d'ouverture.

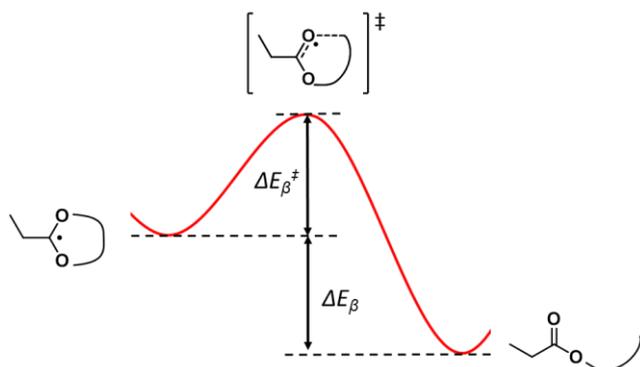


Figure 30: Schématisation du profil réactionnel de l'ouverture de cycle

III.3.1. VALIDATION DE LA METHODE DFT

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe dans la littérature uniquement deux valeurs mesurées de vitesse d'ouverture d'acétals cycliques de cétènes [8]. L'expérimentation a montré que l'énergie d'activation de la bêta-scission de **I1** est un peu plus faible que pour **I2** puisque dans le second cas le radical acétalyle est stabilisé par résonance grâce au cycle aromatique.

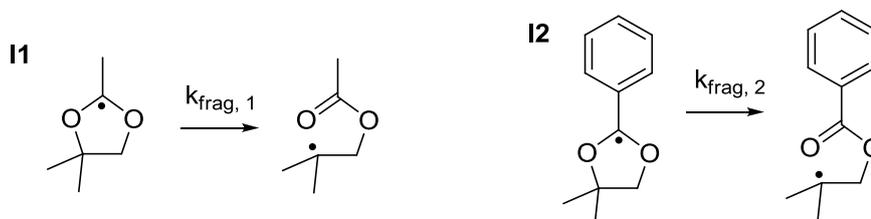
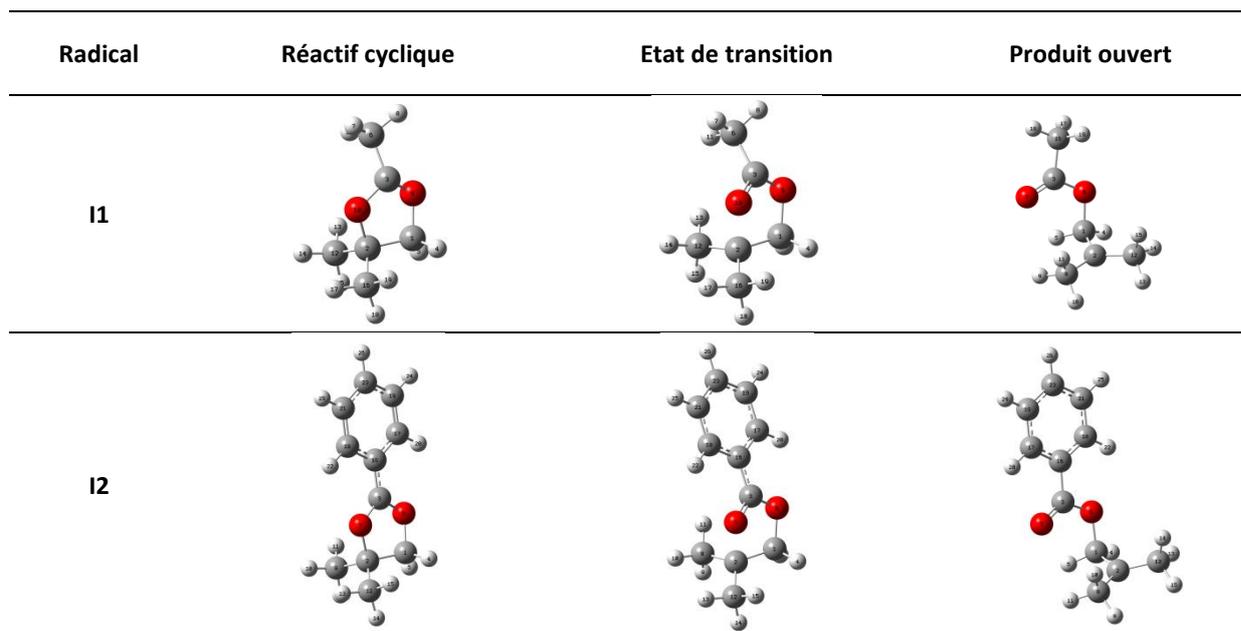


Tableau 11: Vitesses d'ouverture de cycles issus des travaux de Barclay

Radical	Log (A/s ⁻¹)	E _a (kcal.mol ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	k ^{75°C} (s ⁻¹)
R11	13,0	14,6	61,1	7,6.10 ³
R12	13,0	16,0	66,9	1,0.10 ³

Pour savoir quelle méthode de calcul utiliser, nous avons choisi d'en évaluer 4 couramment utilisées en réalisant une comparaison des énergies d'activation obtenues par calcul avec ces résultats issus de la littérature considérés comme références. La recherche des structures et des états de transition a été effectuée d'abord par la méthode UB3LYP/6-31G(d) qui est la plus adaptée pour les questions de géométrie (cf Tableau 12).

Tableau 12: Géométries B3LYP/6-31G(d) des différents radicaux I1 et I2



L'optimisation et le calcul des énergies ont été ensuite réalisés avec différentes méthodes dont les résultats sont présentés dans le Tableau 13 :

◆ Tout d'abord, cette même méthode UB3LYP qui est couramment utilisée en raison d'un bon rapport résultat/temps [39] en prenant deux jeux de bases d'orbitales atomiques ; une première base simple de type 6-31G(d) ainsi qu'une deuxième base plus importante 6-311++G(3df,2p).

◆ La méthode de type composite G3(MP2)RAD qui est considérée comme la méthode de référence dans beaucoup de domaines, souvent appliquée aux radicaux mais présente l'inconvénient d'être relativement longue et restreinte en nombre d'atomes [40, 41].

◆ Enfin, la méthode M06-2X/6-31G(d) récemment développée pour obtenir une meilleure description des interactions non covalentes est particulièrement conseillée pour les valeurs cinétiques [42].

Tableau 13: Résultats d'énergies d'activation de béta-scission calculés par différentes méthodes

Optimisation	UB3LYP/6-31G(d)			M06-2X/6-31G(d)	Exp. [8]
	UB3LYP/6-31G(d)	UB3LYP/6-311++G(3df,2p)	G3(MP2)RAD		
radical			$E_a^{75^\circ\text{C}}$		E_a
I1	58,51	55,19	71,80	81,67	61,1
I2	63,50	61,67	74,84	86,60	66,9
(ΔE_a)	(4,99)	(6,46)	(2,96)	(5,07)	(5,8)

Ces résultats montrent que la DFT est tout à fait valable pour le type de réactions que nous voulons modéliser. Tout d'abord, on observe que les calculs effectués avec la méthode UB3LYP sont plus faibles que les valeurs expérimentales alors que les calculs effectués avec les 2 autres méthodes sont supérieurs ou très supérieurs dans le cas de M06-2X. Ce résultat n'est pas surprenant car la méthode B3LYP sous-estime généralement l'énergie des structures. Il est également important de noter que l'écart de $5,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ entre les énergies d'activation des deux espèces **I1** et **I2** est correctement évaluée par toutes les techniques puisque la tendance est proche (entre 3 et $6,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Les valeurs obtenues avec la méthode UB3LYP/6-31G(d) sont très proches des valeurs recherchées avec moins de 3 kJ.mol^{-1} d'écart. Par contre, l'utilisation d'une base plus importante ne se justifie pas réellement car elle sous-estime davantage les énergies avec un écart de $5\text{-}6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Même si cet écart reste également très faible, nous n'avons pas continué notre étude avec cette méthode à cause du temps de calcul supplémentaire pour chaque structure. Nous n'avons pas non plus retenu la méthode M06-2X car elle conduit à des résultats bien trop supérieurs aux valeurs recherchées (20 kJ.mol^{-1}).

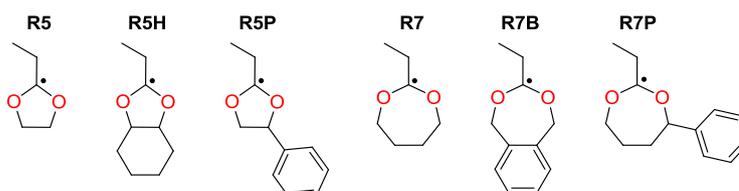
Enfin, la méthode G3(MP2)RAD réputée pour la qualité de ses valeurs absolues est moins proche des valeurs cibles que UB3LYP ($10\text{-}11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'écart supérieur). Cette différence reste relativement faible compte tenu des écarts liés aux conditions : dans un cas il s'agit d'un calcul en phase gaz à 0K alors que dans l'autre cas, il s'agit d'une mesure expérimentale en solvant organique à 75°C . On pourrait également s'interroger sur l'incertitude des valeurs expérimentales effectuées dans les années 1980 mais les calculs G3(MP2)RAD étant bien plus longs et limités à quelques atomes, la méthode UB3LYP/6-31G(d) nous a paru présenter le meilleur compromis rapidité/performance.

III.3.2. CHEMIN REACTIONNEL D'OUVERTURE DE CYCLE

Pour les différentes molécules cycliques, l'état de transition obtenu pour l'ouverture de cycle est validé par le calcul des fréquences qui présente une fréquence imaginaire unique. De plus, on effectue le calcul de la coordonnée de réaction intrinsèque (Intrinsic Reaction Coordinate – IRC) qui permet d'obtenir les réactifs et produits naturels issus d'un état excité. De la sorte, on confirme que l'état de transition obtenu correspond bien à celui de l'ouverture du cycle et non d'une autre réaction (voir partie expérimentale).

Dans chaque cas, les deux liaisons O-C susceptibles de subir la bêta-scission sont rompues pour chercher l'état de transition. L'état de transition considéré est alors celui dont l'énergie est la plus basse entre les deux structures. Nous montrons ici seulement les valeurs pour les états de transition sélectionnés. Concernant les différents radicaux cycliques possédant un substituant aromatique (**R5P**, **R6P** et **R7P**) la rupture observée est toujours située du côté de la substitution comme cela est attendu.

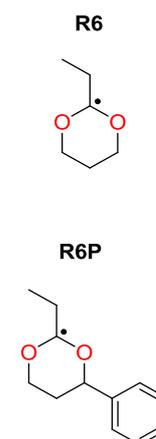
◆ Pour les différents radicaux cycliques à 5 chaînons et 7 chaînons, l'IRC à partir des états de transitions sélectionnés a bien permis de retrouver les structures de cycles fermés et ouverts pour chaque molécule.



◆ En revanche, dans le cas des monomères cycliques à 6 chaînons, la vérification de l'IRC ne permet pas de retomber sur la même structure de cycle fermé.

En effet, en prenant l'exemple du cycle à 6 chaînons simple **C6**, on observe dans la structure la plus basse en énergie **R6_{Cax}** que le radical est localisé en position axiale et au moment du passage de carbone sp^3 à sp^2 il nécessite d'être en position équatoriale. Lorsqu'on détermine l'IRC (courbe bleue sur la Figure 31) à partir de cet état de transition, le réactif obtenu est alors le cycle fermé de conformation chaise mais ayant le radical en position équatoriale **R6_{Ceq}**. Cette conformation **R6_{Ceq}** n'est pas la plus basse en énergie puisqu'on a vu qu'elle est $21,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ plus haute que le radical **R6_{Cax}**. L'enthalpie d'activation serait dans un cas de $72,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors qu'elle serait dans l'autre de $50,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Puisqu'avant de subir la bêta-scission, le radical doit passer d'une position axiale à équatoriale il faut que le cycle opère un basculement de conformation ce qui implique nécessairement le passage par les autres conformations. En tenant compte des informations que nous avons, on peut schématiser le basculement du radical comme sur la Figure 32.



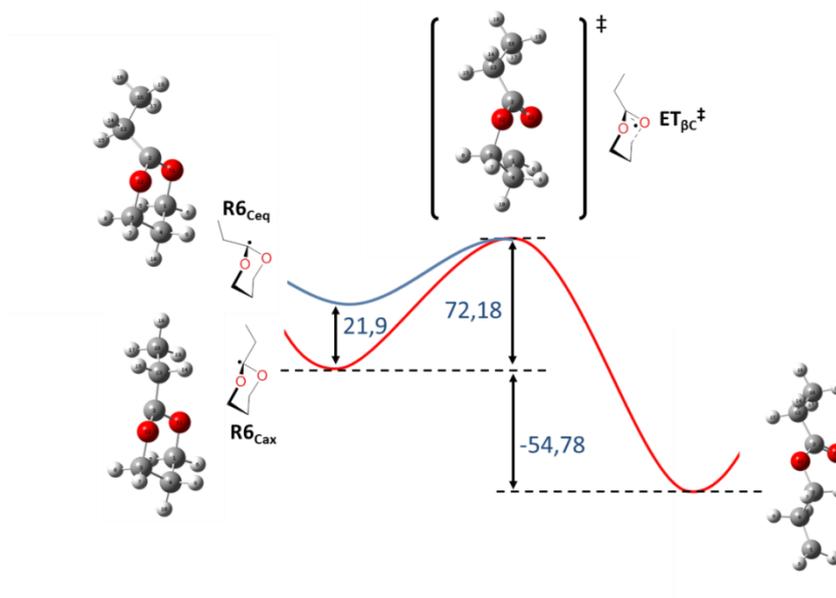


Figure 31: Profils énergétiques possibles de l'ouverture directe du radical R6 en conformation chaise. En rouge, le scan pour obtenir la structure de l'état de transition ; en bleu l'IRC pour vérifier les structures découlant de cet état de transition (kJ.mol^{-1})

Comme nous avons vu précédemment, il existe une conformation bateau-croisé R6_{Tax} dont l'énergie est intermédiaire entre les deux formes chaises. Par une méthode semi-empirique AM1 utilisant la méthode de la chaîne [43] nous avons pu trouver un état de transition ET_1^\ddagger entre les 2 conformations R6_{Cax} et R6_{Tax} . Après optimisation DFT de cette structure, la valeur de la barrière obtenue est de $22,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est bien inférieure à la barrière d'ouverture de cycle calculée jusqu'à présent ($72,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$) néanmoins, la méthode AM1 employée n'est pas forcément la plus adaptée pour obtenir des états de transition fiables. Ainsi, on gardera l'idée que l'état de transition devrait être inférieur à 42 kJ.mol^{-1} (cas du 1,3-dioxane) grâce à la présence du radical permettant plus de flexibilité (Figure 32).

D'autre part, nous avons déjà vu que la structure R6_{Teq} n'est pas un minimum. Pour autant, ce n'est pas non plus un état de transition et cette structure est située sur le chemin menant au changement de conformation.

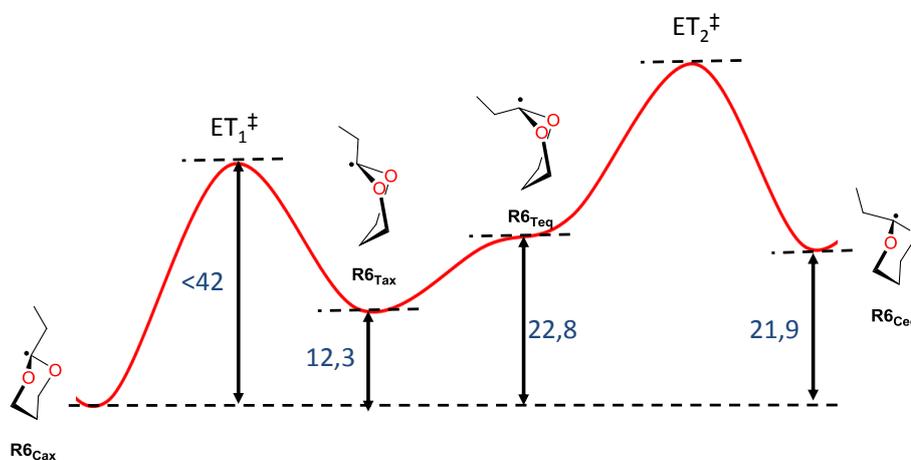


Figure 32: Profil énergétique schématisé du basculement de conformation de R6_{Cax} à R6_{Ceq} (kJ.mol^{-1})

D'après la conformation intermédiaire bateau croisé **R6_{Tax}**, le cycle peut également subir la même bêta-scission. Nous avons pu obtenir un nouvel état de transition correspondant à cette ouverture de cycle ($\Delta H^\ddagger=49,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Comme l'écart entre la conformation chaise la plus basse en énergie **R6_{Cax}** ainsi que l'état de transition obtenu par ouverture du radical après passage en conformation bateau croisé **ET_{BT}[‡]** est plus faible ($61,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que l'enthalpie trouvée précédemment ($72,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$), on en déduit que c'est au moment du basculement de conformation que le cycle se retrouve dans une configuration plus favorable pour l'ouverture de cycle et par conséquent ne se retrouve pas dans la conformation **R6_{Ceq}**. De ce fait, la valeur d'enthalpie d'activation obtenue ($61,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est intermédiaire entre les deux valeurs trouvées précédemment.

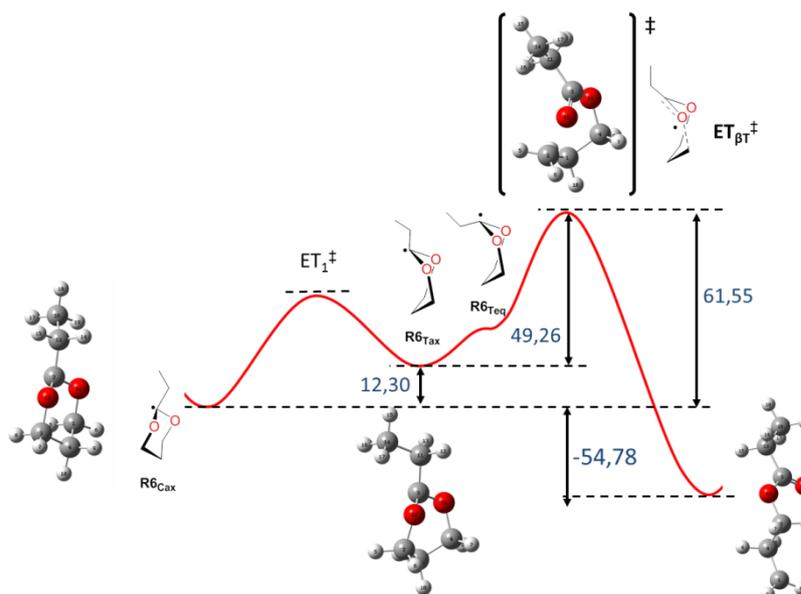
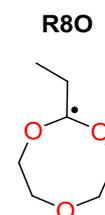


Figure 33: Profil énergétique proposée pour l'ouverture du cycle **C6** (kJ.mol^{-1})

♦ On retrouve une problématique similaire avec le radical du cycle à 8 chaînons **R8O** (Figure 34): en faisant le calcul d'IRC d'après l'état de transition obtenu, on ne retrouve pas la structure la plus stable **R8O_{BC2,4-ax}** mais **R8O_{BC2,4-eq}** déjà présentée auparavant, plus haute de $5,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Comme nous avons trouvé d'autres structures proches en énergies, le même travail a été effectué et le résultat est le même ; en partant d'une structure **R8O_{BC1,3-ax}** on retrouve après l'IRC la structure **R8O_{BC1,3-eq}** moins stable de $0,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.



On remarque que les écarts d'énergie entre ces différentes conformations sont très faibles en comparaison à ceux présentés dans le cas du **C6** et se situent même dans l'incertitude du calcul. On peut donc considérer que le basculement entre ces conformations est à l'équilibre et que l'existence d'au moins ces 4 dernières est assurée dans le milieu de polymérisation. Par ailleurs, la recherche des états de transitions entre les conformations du cycle à 8 serait trop complexe et n'est pas l'objet de cette étude. Enfin, comme nous le verrons par la suite, l'énergie d'activation d'ouverture de ce cycle est relativement basse ; trouver une conformation intermédiaire plus favorable à l'ouverture de cycle n'aurait d'autre effet possible que de baisser

d'avantage cette valeur. Par conséquent, nous avons choisi de garder ces différentes structures en mémoire pour les discuter mais d'utiliser l'enthalpie d'activation de $36,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ obtenue en premier lieu.

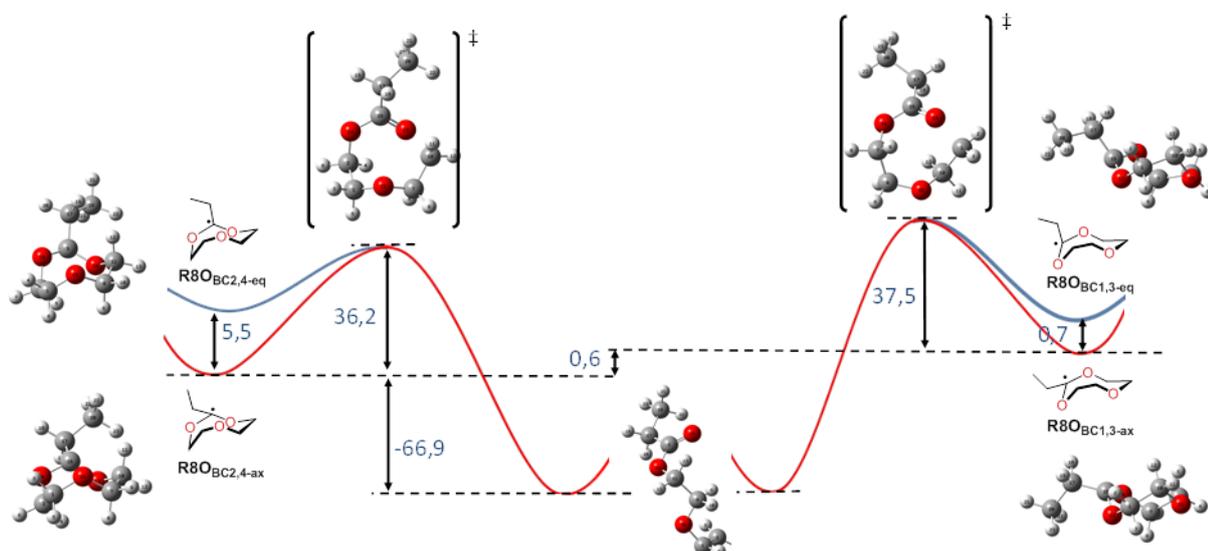


Figure 34: Profils énergétiques possibles de l'ouverture du cycle **C8O** :
 en rouge, les scans pour obtenir les TS ; en bleu, les IRC à partir des TS (kJ.mol^{-1})

On notera également que l'énergie d'activation obtenue d'après l'ouverture de la conformation couronne **C8O**_{TCC-1,3-ax} est de $55,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ donc il est tout à fait improbable que l'ouverture de cycle se produise à partir de cette structure.

III.3.3. RESULTATS

Les résultats des structures optimisées obtenues, de leur énergie ainsi que des enthalpies d'activation et de réaction de l'ouverture des différents cycles étudiés sont présentés sur le Tableau 14, le Tableau 15 et l'Annexe II-7.

Tableau 14: Enthalpies d'activation et de réaction pour l'ouverture des différents cycles

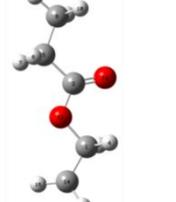
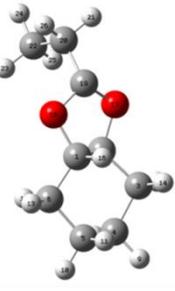
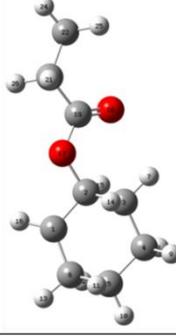
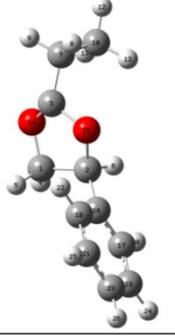
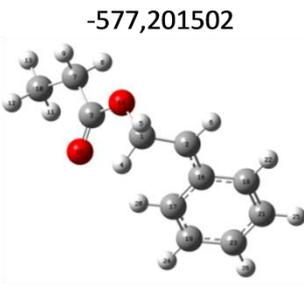
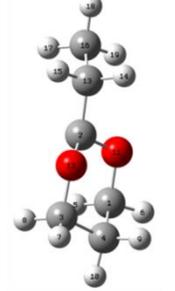
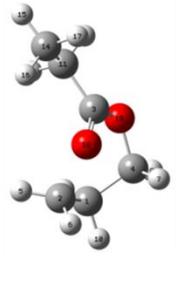
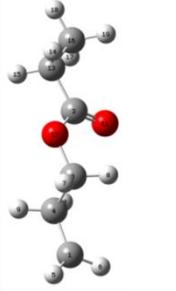
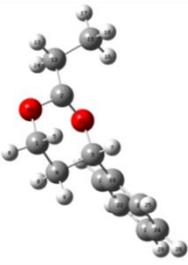
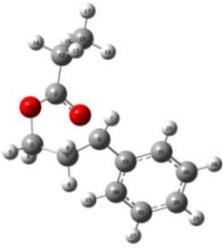
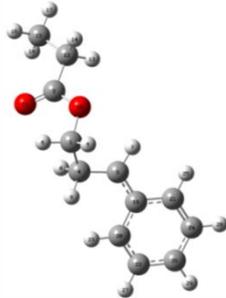
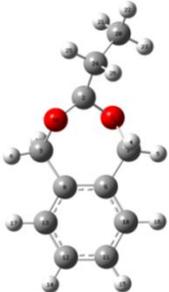
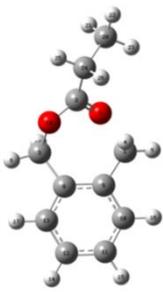
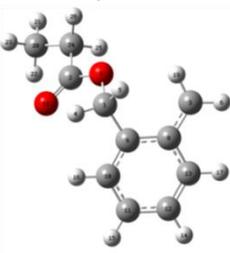
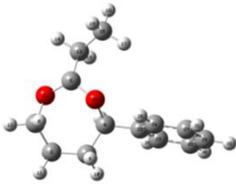
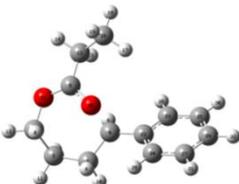
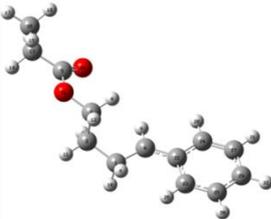
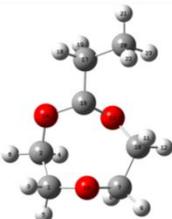
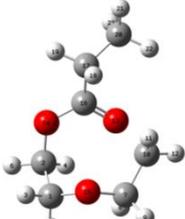
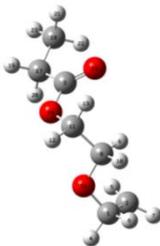
	Enthalpie H (Hartree)			ΔH^\ddagger	ΔH_r
	Radical fermé	Etat de transition	Produit ouvert	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
R5	-346,187336 	-346,164921 	-346,210011 	58,85	-60,18
R5H	-502,149216 	-502,124697 	-502,177551 	66,87	-74,50
R5P	-577,16047 	-577,146074 	-577,201502 	37,80	-107,73
R6	-385,475594 	-385,452149 	-385,496457 	61,55	-54,78

Tableau 15: Enthalpies d'activation et de réaction pour l'ouverture des différents cycles (suite)

	Enthalpie H (Hartree)			ΔH^\ddagger kj.mol ⁻¹	ΔH_r kj.mol ⁻¹
	Radical fermé	Etat de transition	Produit ouvert		
R6P	-616,447029 	-616,431039 	-616,487734 	41,98	-106,87
R7	-424,758889 	-424,74395 	-424,781824 	39,30	-60,14
R7B	-577,155953 	-577,140695 	-577,200553 	40,06	-117,10
R7P	-655,729288 	-655,722912 	-655,772391 	16,74	-113,17
R8O	-499,951718 	-499,93793 	-499,977183 	36,20	-66,86

Pour plus de facilité, les valeurs d'enthalpies de réactions et d'activation sont présentées sous forme d'histogrammes (Figure 35).

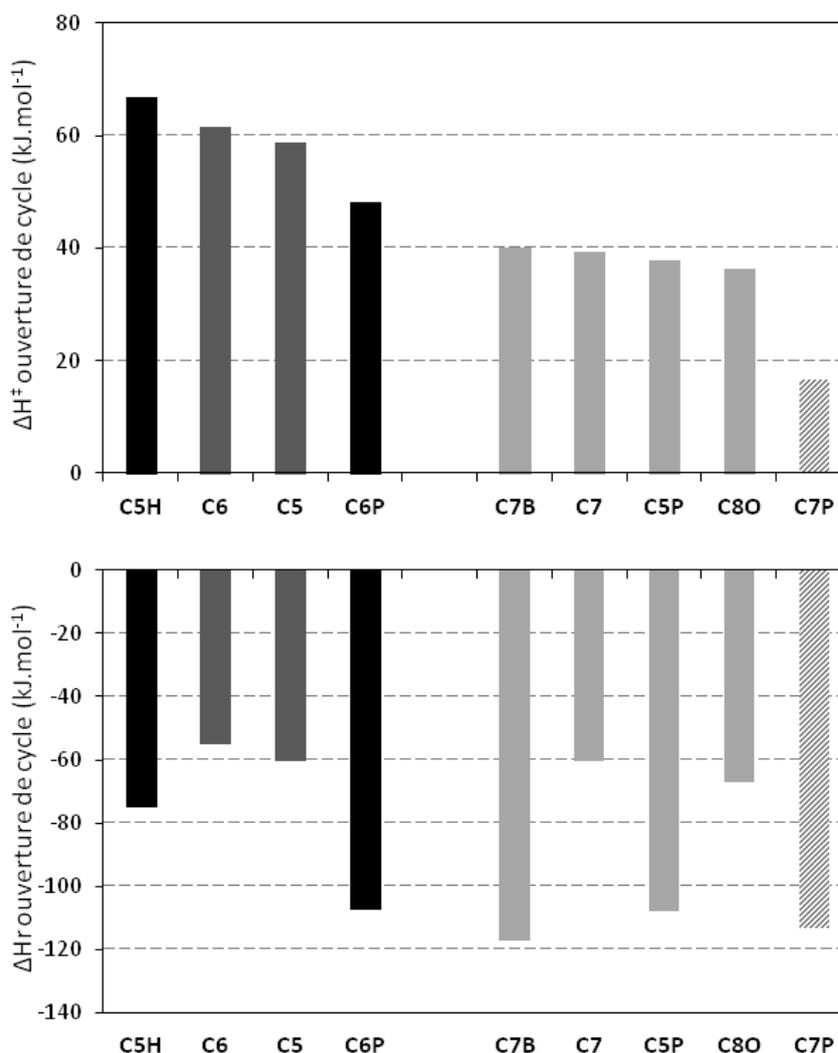


Figure 35: Résultats des enthalpies d'activation et de réaction d'ouverture de cycle; d'après la littérature ces monomères s'ouvrent à 100% (gris clair) ; 0% (noir) ; 0%<100 (en gris foncé) ; résultat inconnu (hachuré).

L'analyse des valeurs d'énergies d'activation de la bêta-scission montre qu'elles sont toutes comprises entre 35 et 70 kJ.mol⁻¹ (si on élimine le monomère **C7P** actuellement non synthétisé) ce qui fait un écart possible du simple au double. Les monomères **C5P**, **C7**, **C7B** et **C8O** qui sont connus pour polymériser uniquement par ouverture de cycle présentent tous une enthalpie d'activation inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, en accord avec les calculs de Ochiai et Endo [15].

On remarque également que les structures possédant un substituant aromatique ont une énergie d'activation fortement abaissée par rapport aux cycles parents dans le cas des cycles à 5, 6 et 7 mais pas lorsque celui-ci est dans le cycle comme pour le **C7B**. De la même manière, les barrières ne sont pas directement corrélées aux enthalpies de réactions, ce qui prouve que d'autres effets non discutés jusqu'alors ont un rôle. D'autre part, on remarque que le **C5H** nécessite de passer une barrière plus importante que son homologue **C5** pour s'ouvrir.

On peut supposer que le cyclohexane attaché au cycle dioxolane "bloque" ce dernier, le rendant moins flexible et donc moins prompt à l'ouverture.

La littérature indique que le monomère **C6P** donne du polyacétal mais son énergie d'activation d'ouverture de cycle est plus basse que celle des monomères **C5** et **C6** qui donnent des copolymères. D'après ces valeurs d'ouverture de cycle, on peut donc séparer les monomères dont la bêta-scission est aisée de ceux qui subissent une compétition avec l'addition vinylique. Cependant, il n'est pas possible de déceler les monomères qui permettent d'obtenir uniquement du poly acétal ou des copolymères.



Jusqu'à présent, seule la réaction de bêta-scission a été étudiée ; ici comme dans la littérature. Or cela n'est que la moitié du problème puisque la R-ROP est caractérisée par une compétition entre la bêta-scission et l'addition directe. Les réactions en jeu n'étant pas du même ordre (unimoléculaire et bimoléculaire), elles ne sont donc pas comparables les unes aux autres en terme de thermodynamique ni en terme d'énergie d'activation comme cela est couramment réalisé pour comprendre les mécanismes réactionnels favorables.

La méthode adaptée pour comprendre le rôle des différentes réactions est de réaliser une modélisation cinétique utilisant non pas les énergies d'activations mais les coefficients de vitesses k_{β} et k_{af} qui en découlent (Figure 36).

Afin de décrire au mieux le résultat macroscopique qu'est le copolymère final, nous nous sommes intéressés également à la réaction d'addition après ouverture k_{ao} . Comme ce qui nous intéresse n'est pas tant une modélisation précise de la cinétique complète mais uniquement de modéliser la proportion d'unités ouvertes et fermées dans le polymère final, nous n'avons pas étudié ici les réactions d'amorçages ni les différentes réactions de terminaisons possibles.

Pour réaliser une estimation des vitesses de propagation avec une bonne précision, il est préconisé de modéliser des dimères ou trimères plutôt que des unimères [44]. Toutefois, nous travaillons ici avec des radicaux relativement gros qui possèdent entre 15 et 33 atomes. Par conséquent, les réactions d'additions peuvent aller jusqu'à plus de 60 atomes. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser directement les vitesses de réactions d'additions simples pour une raison de temps de calcul. De plus, dans le cas des additions des radicaux après ouverture, il ne peut y avoir d'effet pénultième puisque l'unité précédente se trouve au minimum à 5 atomes d'écart. Enfin, pour les additions directes, on suppose que les effets de l'encombrement stérique ainsi que la spécificité du radical acétalyle sont bien supérieurs à un potentiel effet pénultième.

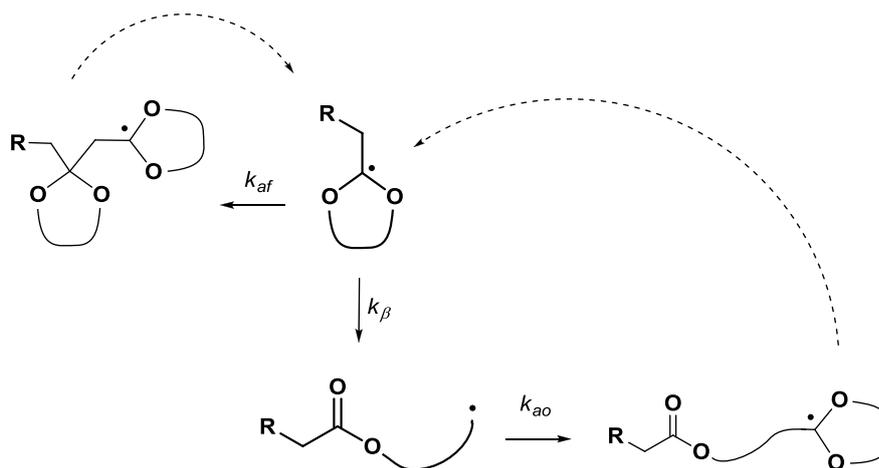


Figure 36: Compétition entre les différentes réactions en jeu durant la R-ROP

Ainsi, nous avons utilisé les méthodes DFT pour calculer les barrières énergétiques des différentes réactions d'addition en jeu durant la polymérisation pour en déduire plus tard les coefficients de vitesse k_{af} et k_{ao} .

III.3.4. REACTIONS D'ADDITIONS

La publication de Fisher et Radom dédiée à la modélisation des réactions d'additions radicalaire par DFT [4] indique que dans le cas de systèmes relativement gros, la méthode B3LYP est tout à fait intéressante pour avoir un bon rapport temps/résultat ; ce qui a été récemment confirmé par Moscatelli [45]. Ainsi, et également afin d'être homogène dans nos différents calculs, nous avons choisi d'utiliser cette méthode.

III.3.4.1. ADDITION DES RADICAUX APRES OUVERTURE

Dans le cas de l'addition des radicaux après ouverture, le nombre croissant de rotations possibles avec la longueur des chaînes aliphatiques donne accès à une quantité de géométries possibles très importante. De la sorte, il y a une trop grande incertitude dans les valeurs d'énergies calculées. Pour éviter cela, nous avons modélisé des radicaux simples représentatifs de ceux issus de l'ouverture de cycle pour chaque monomère (Figure 37).

Ainsi, le radical ouvert amorçant pour tous les monomères radicaux purement linéaires (**C5**, **C6**, **C7**, **C8O**) est modélisé par un radical éthyle. Dans le cas des monomères substitués par un cycle aromatique pendent (**C5P**, **C6P**, **C7P**) le radical correspondant utilisé est le radical styryle. Enfin, pour les monomères **C5H** et **C7B**, les radicaux modélisés sont respectivement le méthylcyclohexyle et le méthylbenzyle.

Les résultats des structures et des énergies obtenues sont présentées en Annexe II-7 et sont résumés dans la Figure 38.

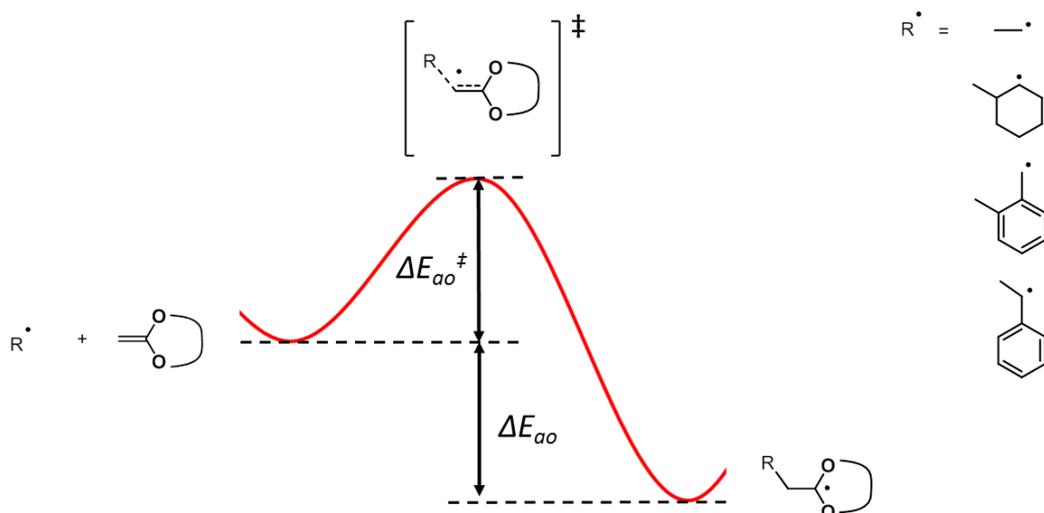


Figure 37: Schématisation du profil réactionnel des additions de radicaux "ouverts " modélisées

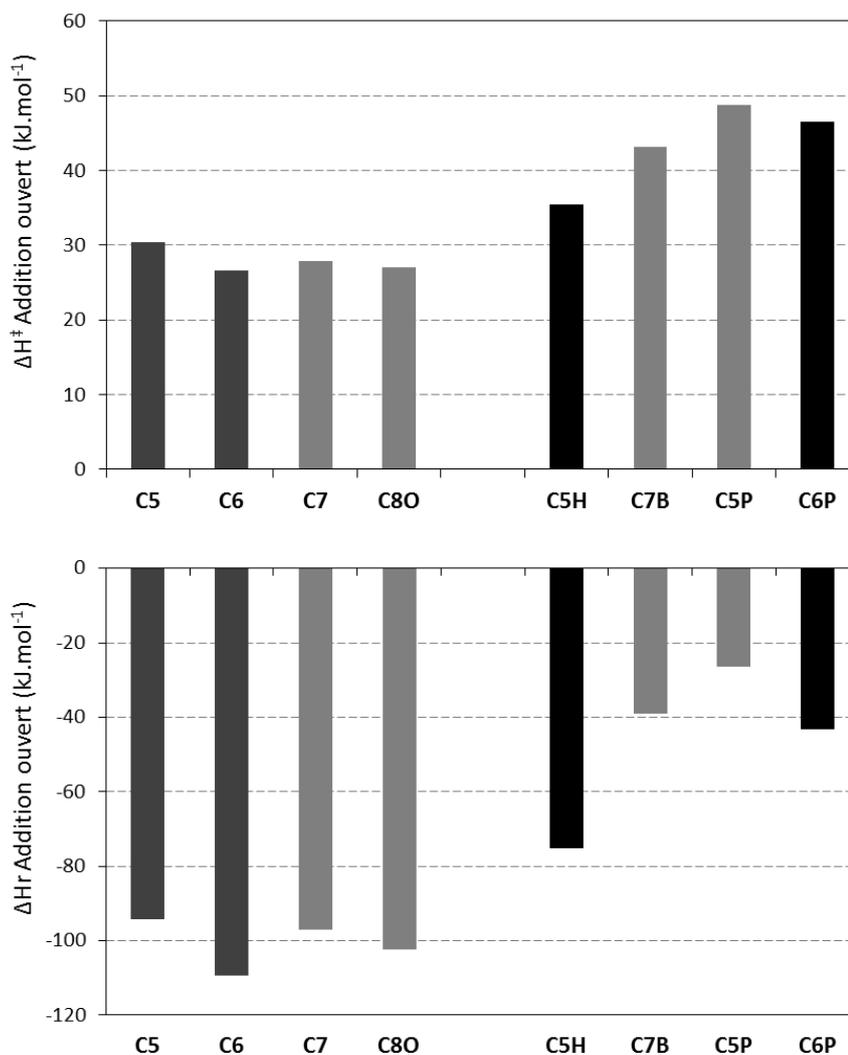


Figure 38: Résultat de calculs des enthalpies d'activation et de réaction pour les additions de radicaux propageants après ouverture; d'après la littérature ces monomères s'ouvrent à 100% (gris clair) ; 0% (noir) ; 0% < 100 (en gris foncé).

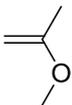
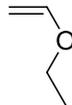
Puisque la différence de polarité est la même pour chaque type de radical propageant (Figure 37), on observe bien la relation directe entre l'enthalpie d'activation et l'enthalpie de réaction. Ainsi on peut conclure que la différence de réactivité est, comme attendue, clairement dépendante du type de radical additionnant. En effet, plus les radicaux sont stabilisés, plus la barrière énergétique de l'addition est haute.

Ainsi, l'énergie d'activation d'addition des radicaux primaires est centrée autour de $28 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ alors qu'elle est à $35,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le radical secondaire (**C5H**). Pour les radicaux stabilisés par un cycle aromatique, le radical benzyle s'additionne plus facilement ($\Delta H^\ddagger(\text{C7B}) = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que les radicaux styryle ($\Delta H^\ddagger(\text{C5P et C6P}) \approx 48 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Il semble que la taille du cycle influe peu sur la barrière d'addition. On remarque seulement que l'addition du méthyle est légèrement moins aisée (2 kJ.mol^{-1}) sur le **C5** que sur les autres monomères non substitués. Ce résultat est également observé lors de l'addition du radical styryle sur le **C5P** par rapport au **C6P**.

La valeur d'énergie d'activation de 30 kJ.mol^{-1} pour le **C5** correspond parfaitement avec un résultat obtenu par méthode *ab initio* à haut niveau de théorie proposé dans la littérature [46]. De la même manière, on peut confirmer nos valeurs en comparaison avec les données présentées dans le Tableau 16. En effet, les valeurs d'enthalpies d'activation d'addition des radicaux méthyle et benzyle sur des éthers de vinyle sont en moyenne 3 kJ.mol^{-1} plus basses que nos valeurs d'addition sur les CKA que l'on peut considérer comme des diéthers de vinyle.

Tableau 16: Enthalpies d'activation calculées issues de la littérature (kJ.mol^{-1}) [4]

Monomère			
Radical			
Méthyle	$\text{H}_3\text{C}^\bullet$	25,1	24,8
Benzyle		40,5	41,5

III.3.4.2. ADDITION DES RADICAUX AVANT OUVERTURE

A notre connaissance, aucune donnée de la littérature ne rapporte la modélisation de radicaux de type acétalyle sur des acétals cycliques de cétènes. Les résultats que nous avons obtenus sont précisés dans l'Annexe II-8 et résumés dans la Figure 40.

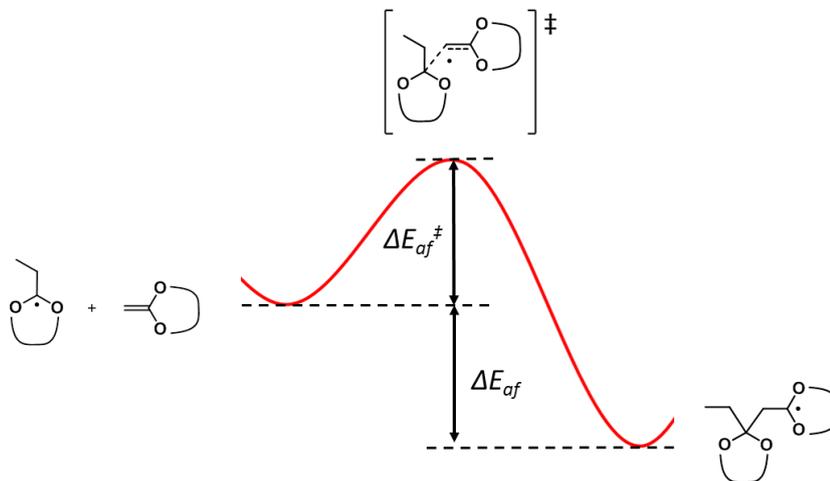


Figure 39: Schématisation du profil réactionnel de l'addition des radicaux "fermés"

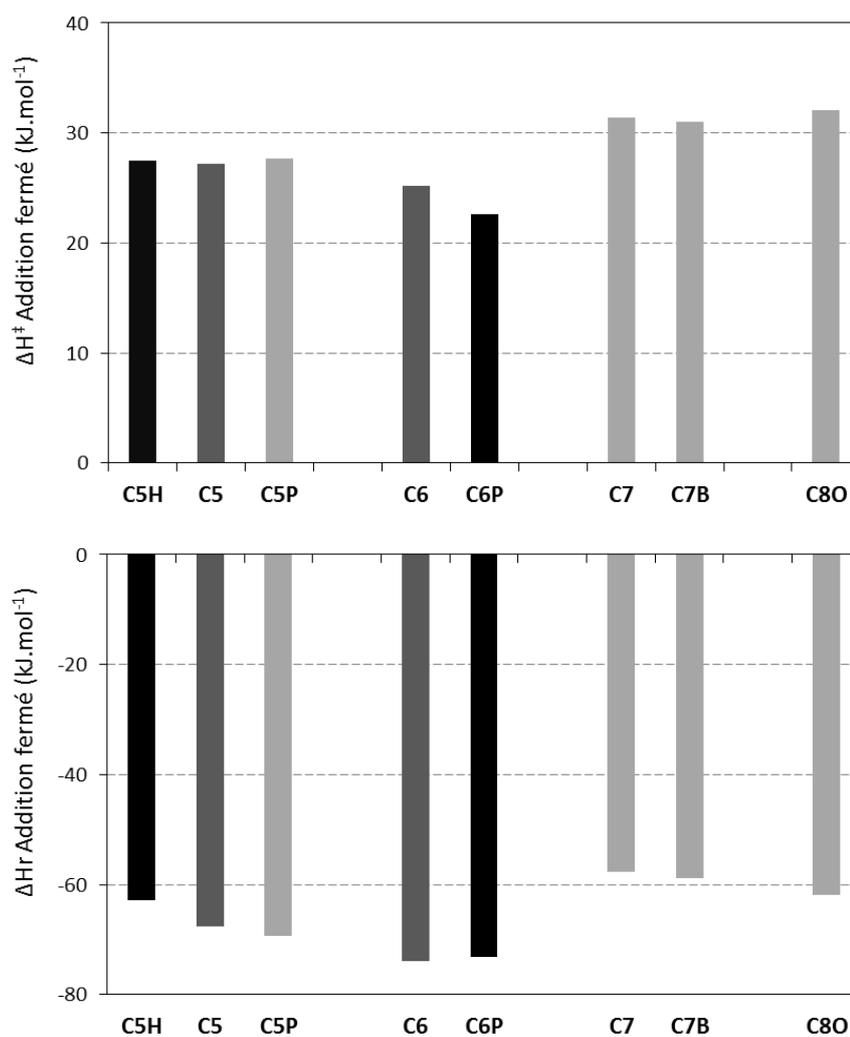
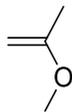
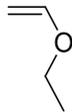


Figure 40: Résultat de calculs des enthalpies d'activation et de réaction pour les additions de radicaux acétalyle; d'après la littérature et nos résultats précédents, ces monomères s'ouvrent à 100% (gris clair) ; 0% (noir) ; 0% < 100 (en gris foncé).

On observe sur la Figure 40 que les gammes de valeurs d'énergies calculées sont peu étendues : toutes les enthalpies d'activation sont centrées autour de $27 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et les enthalpies de réaction autour de $-66 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il faut noter que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les additions de radicaux alkyle primaires sur les CKA alors que les radicaux acétalyle sont ici tertiaires. On en conclut qu'il y a une réactivité particulière de ce type de radicaux. De plus, on observe une bonne correspondance avec les valeurs issues de la littérature proches de notre cas (Tableau 17).

Il est intéressant de noter 3 catégories correspondant aux différentes tailles de cycles. Toutefois, il n'y a pas de relation linéaire directe entre la taille du cycle et la facilité d'addition. En effet, les radicaux cycliques à 6 chaînons sont ceux qui additionnent le plus facilement sur leur monomère correspondant ($\Delta H^\ddagger \approx 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce sont ensuite les cycles à 5 chaînons (27 kJ.mol^{-1}) puis les cycles à 7 et 8 chaînons (31 kJ.mol^{-1}).

Tableau 17: Enthalpies d'activation calculées issues de la littérature (kJ.mol^{-1}) [4]

Monomère			
Radical			
POH		25,3	28,4
tBu		29,6	28,2

On observe également une corrélation entre les barrières énergétiques et les enthalpies de réactions. Le paramètre principal est donc la différence de stabilisation des radicaux.

♦ Afin de comprendre ces différences, nous avons tenté de réaliser des calculs d'énergie de stabilisation des radicaux (RSE). Typiquement, les RSE sont obtenues en calculant les énergies de dissociation de liaison C-H (BDE) des différents cycles auxquelles on retranche la valeur de BDE-H du méthane. Afin d'éviter de possibles incertitudes dues à la rotation du méthyle représentant habituellement la chaîne polymère, nous nous en sommes affranchis. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 18.

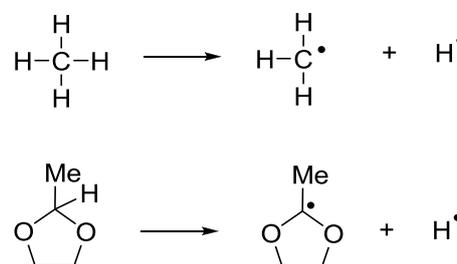


Tableau 18: Energies de stabilisation des radicaux calculées par B3LYP/6-31G(d) de différents radicaux acétalyle cycliques

	Espèce	H (Hartree)	RSE (kJ.mol ⁻¹)
Hydrogène	H	-0,497912	
Méthane	CH ₃ ·	-39,805574	0,00
	CH ₄	-40,471153	
C5	RC5f·	-306,900506	61,98
	RC5f-H	-307,542479	
C6	RC6cf·	-346,188357	53,06
	RC6cf-H	-346,833728	
C7	RC7f·	-385,470931	56,03
	RC7f-H	-386,11517	
ter-Butyle	tBu·	-157,67824	49,64
	tBu-H	-158,324912	

On note que le radical du cycle à 6 chaînons est le moins stabilisé donc le plus réactif. Cela va dans le sens de nos observations précédentes. En revanche, le radical à 5 chaînons est plus stabilisé que celui à 7 ce qui est inversé avec les résultats observés dans la Figure 40. L'explication peut alors venir de l'encombrement stérique qui est probablement plus grand pour le cycle à 7 chaînons.

III.4. MODELISATION CINÉTIQUE DE LA R-ROP

Les énergies d'activation calculées des différentes réactions ne sont pas comparables directement pour savoir si un monomère est plus enclin à propager directement ou à subir une bêta-scission. En effet, il s'agit de réactions d'ordres différents ; mono-moléculaire et bi-moléculaire (moléularité respectivement égale à 1 et 2). Par conséquent, une modélisation cinétique s'impose.

III.4.1. RAPPEL DE CINÉTIQUE

Tout d'abord, rappelons que pour les différentes réactions considérées ici, les enthalpies libres de réaction sont toutes très basses ($\Delta G_r \ll -10 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ainsi on peut considérer qu'elles ne sont pas sous forme d'équilibres caractérisés par une constante d'équilibre K mais bien que ces réactions sont totales et caractérisées par un coefficient de vitesse k .

La modélisation cinétique est réalisée à partir des coefficients de vitesse des diverses réactions. Ces coefficients k peuvent être obtenus précisément en connaissant l'énergie libre d'activation ΔG^\ddagger ou à partir de la formule d'Eyring (12) grâce aux différentes composantes d'enthalpie et d'entropie d'activation (respectivement ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger).

k_B la constant de Boltzmann

h la constante de Planck

R la constant des gaz parfaits

M la molarité de la réaction

m la moléularité de la réaction

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot M^{(1-m)} \quad (12)$$

Toutefois, les méthodes de DFT sont connues pour donner une mauvaise évaluation de l'entropie [4, 45]. En effet, le logiciel Gaussian utilisé traite par défaut toutes les vibrations comme des oscillateurs harmoniques. Ceci est juste pour certaines vibrations comme les élongations mais n'est pas correct pour les rotations. Ainsi, l'entropie liée à certaines rotations empêchées n'est pas correctement prise en compte. Il est possible de réaliser des calculs supplémentaires pour s'approcher au mieux de valeurs d'entropie fiables mais ceux-ci nécessitent de réaliser une procédure complexe et couteuse en temps. Nous avons réalisé quelques tests pour améliorer les résultats mais l'intérêt apporté étant très minime au vu de la complexité, nous n'avons pas continué dans cette voie.

L'utilisation classique de l'équation d'Arrhenius (13) permet de simplifier le problème. En effet, le facteur pré-exponentiel A contient la composante de l'entropie et sa valeur est identique pour un même type de réaction dans une gamme de températures restreinte. Il reste à calculer l'énergie d'activation dérivant de l'enthalpie d'activation.

$$k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (13)$$

$$Ea = \Delta H^\ddagger + mRT \quad (14)$$

Ainsi, les valeurs des coefficients A issus de la littérature que nous avons utilisée sont :

- ◆ Pour les béta-scission : $A=10^{13}$
- ◆ Pour les additions : $A_{moy}=10^8$

Pour les additions, les valeurs de A préconisées sont 7,5 ; 8 et 8,5 selon que les radicaux sont tertiaires ; secondaires ou primaires. Néanmoins, aucune valeur concernant les additions de radicaux tertiaires acétalyle n'existe dans la littérature, de plus la présence des atomes d'oxygènes semble augmenter la valeur de A dans différents cas [4]. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser la valeur moyenne égale à 8.

III.4.2. MODELE PREDICI

La modélisation cinétique a été réalisée grâce au logiciel PREDICI version 6.34.1 de l'année 2007 [47]. Les différentes réactions élémentaires introduites dans le modèle ainsi que les coefficients utilisés sont indiqués dans le Tableau 19.

Le cœur du propos étant la compétition durant les étapes de propagation, nous avons inclus dans le modèle les trois réactions correspondant aux calculs précédemment présentés :

- ◆ Tout d'abord, deux vitesses de propagations différentes k_{af} et k_{ao} correspondant respectivement aux réactions d'addition du radical *fermé* – soit la propagation de type vinylique – et l'addition du radical *ouvert*, après béta-scission.
- ◆ La réaction de béta-scission k_{beta} qui permet de passer d'un radical *fermé* à un radical *ouvert*

Les espèces propageantes sont donc simplement soit de type *fermé* soit de type *ouvert*. Nous faisons ici l'approximation que les coefficients de vitesse sont indépendants en fonction de la longueur de chaîne puisque nous considérons les coefficients de propagation comme étant égaux aux coefficients d'addition de molécules simples. Nous avons déjà vu que la longueur de chaîne n'a pas été prise en compte pour des raisons de taille des molécules qui nécessitent trop de temps de calcul. D'autre part, par la modélisation des radicaux propageants sous formes de dimères ou trimères, l'unité pénultième serait différente selon l'addition précédente (par exemple de type *fermé-fermé*, *ouvert-fermé*, *fermé-ouvert* ou *ouvert-ouvert* pour des dimères) ce qui complexifierait le système et demanderait de nombreux calculs supplémentaires pas nécessairement utiles dans notre cas.

2 indicateurs ont été insérés dans le modèle afin de quantifier la quantité de fonctions ester et acétals introduites dans le copolymère :

- ◆ Comptabilisation d'un motif *Acétal* lorsque il y a addition d'une espèce propageante *fermée* k_{af}
- ◆ Comptabilisation d'un motif *Ester* lorsque il y a changement d'état d'un radical propageant *fermé* en radical propageant *ouvert* par béta-scission k_{beta}

De cette manière, on n'inclut pas de comptage lorsqu'il y a addition d'un radical *ouvert* k_{oo} puisque le bout de chaîne résultant est alors de type *fermé* et peut donc réagir par les deux voies.

En fin de modélisation de la polymérisation, le nombre d'unités de type *Acétal* et de type *Ester* est comptabilisé puis on en détermine le pourcentage en unités Ester dans le copolymère.

L'objectif de cette étude étant de réaliser une modélisation cinétique de polymérisation, les réactions d'amorçage et de terminaisons caractéristiques des polymérisations radicalaires ont également été introduites. Leur coefficient de vitesse a été fixé en prenant des ordres de grandeurs issus de la littérature :

Pour les différentes réactions de l'étape d'amorçage, (dissociation de l'amorceur k_d , dimérisation de 2 radicaux amorçant k_{dim} et première addition sur le monomère k_{add}) nous avons utilisé des valeurs classiques correspondant au DTBP à 125°C. En effet, l'amorçage n'ayant théoriquement pas d'influence sur la compétition entre les différentes réactions de propagation, nous avons juste choisi des valeurs correspondant à un flux de radicaux typique d'une polymérisation.

Nous avons modélisés 3 types de terminaisons par recombinaison : la recombinaison de 2 radicaux acétalyle *fermé* k_{ff} , la recombinaison de 2 radicaux propageant après ouverture k_{to} et la recombinaison mixte k_{tm} des deux types de radicaux propageant. Selon que les radicaux propageant soient de type alkyle ou aromatique, nous avons choisi des vitesses de recombinaison de 1.10^9 à $1.10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les réactions de terminaison par dismutation n'ont pas été intégrées car nous n'avons pas de données sur les mécanismes de terminaisons de ces monomères et les coefficients cinétiques sont proches.

Afin de simplifier le modèle, les réactions de transfert n'ont pas non plus été prises en compte. En effet, bien qu'elles soient nombreuses pour les monomères propageant avec des radicaux alkyle après ouverture de cycle, nous avons considéré qu'elles ne jouent pas non plus dans la compétition cinétique qui nous intéresse ici.

Une dernière approximation concerne la concentration en monomère dans le milieu de polymérisation. Par la pesée d'un volume défini de monomère **C7B**, nous avons déterminé la concentration molaire de ce monomère à $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$. N'ayant pas la densité de tous les différents monomères, et pour comparer les résultats issus de simulation sans changer plusieurs paramètres à la fois, nous avons fixé la concentration de manière identique pour tous les monomères à une valeur moyenne de 8 mol.L^{-1} . Cette valeur nous a paru être un bon intermédiaire avec les autres monomères plus ou moins denses. Pour comparaison la valeur de concentration molaire du styrène en masse est de $8,7 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau 19: Réactions élémentaires et coefficients intégrés dans le modèle PREDICI

Réactions élémentaires	Coefficients utilisés 60/125°C	Unité
$A-A \xrightarrow{k_d} 2 A^\bullet$	k_d $4,1.10^6 / 1,1.10^5$	s^{-1}
$A^\bullet + A^\bullet \xrightarrow{k_{dim}} A-A$	k_{dim} 2.10^9	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
$A^\bullet + \text{Acetal} \xrightarrow{k_{add}} \text{Radical Acetal}$	k_{add} $9,1.10^1 / 6,3.10^2$	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
$\text{Radical Acetal} \xrightarrow{k_\beta} \text{Acyl Radical}$	k_{β} $8.10^0 - 1.10^8$	s^{-1}
$\text{Radical Acetal} + \text{Acetal} \xrightarrow{k_{af}} \text{Acyl Radical}$	k_{af} $6.10^{-1} - 4.10^4$	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
$\text{Acyl Radical} + \text{Acetal} \xrightarrow{k_{ao}} \text{Radical Acetal}$	k_{ao} $4.10^1 - 3.10^4$	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
$2 \text{Radical Acetal} \xrightarrow{k_{tf}} \text{polymère mort}$	k_{tf} 1.10^6	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
$\text{Acyl Radical} + \text{Radical Acetal} \xrightarrow{k_{tm}} \text{polymère mort}$	k_{tm} $1.10^8 / 1.10^6 (Ar)$	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
$2 \text{Acyl Radical} \xrightarrow{k_{to}} \text{polymère mort}$	k_{to} $1.10^9 / 1.10^6 (Ar)$	$L.mol^{-1}.s^{-1}$

III.4.3. RESULTATS

Les résultats issus de la simulation cinétique PREDICI des différents monomères étudiés sont présentés sur le Tableau 20. On y observe les différents coefficients de vitesse utilisés pour chaque température et le pourcentage en unités ester dans le copolymère final.

Tableau 20: Coefficients de vitesse (s^{-1} et $L.mol^{-1}.s^{-1}$) utilisés dans les modélisations PREDICI et le résultat en % de polyester

k_{β}	k_{af}	k_{ao}	% Ester	Température (°C)						
				50	70	100	120	150		
C5	$1,13.10^3$			$4,05.10^3$		$2,13.10^4$		$5,58.10^4$		$2,00.10^5$
	$5,49.10^2$	39,4		$9,90.10^2$	55,9	$2,13.10^3$	74,1	$3,32.10^3$	82,3	$5,99.10^3$
	$1,64.10^2$			$3,17.10^2$		$7,47.10^2$		$1,23.10^3$		$2,38.10^3$
C6	$4,14.10^2$			$1,57.10^3$		$8,91.10^3$		$2,44.10^4$		$9,29.10^4$
	$1,13.10^3$	14,0		$1,95.10^3$	24,1	$3,97.10^3$	43,0	$6,00.10^3$	55,8	$1,04.10^4$
	$6,94.10^2$			$1,23.10^3$		$2,61.10^3$		$4,03.10^3$		$7,17.10^3$
C7	$1,68.10^6$			$3,94.10^6$		$1,19.10^7$		$2,26.10^7$		$5,30.10^7$
	$1,32.10^2$	100		$2,59.10^2$	100	$6,19.10^2$	100	$1,03.10^3$	100	$2,02.10^3$
	$4,20.10^2$			$7,69.10^2$		$1,69.10^3$		$2,67.10^3$		$4,88.10^3$
C5H	$5,71.10^1$			$2,44.10^2$		$1,60.10^3$		$4,80.10^3$		$2,05.10^4$
	$4,91.10^2$	6,5		$8,91.10^2$	12,1	$1,93.10^3$	23,9	$3,03.10^3$	35,6	$5,50.10^3$
	$2,51.10^1$			$5,42.10^1$		$1,47.10^2$		$2,63.10^2$		$5,68.10^2$
C5P	$2,86.10^6$			$6,48.10^6$		$1,88.10^7$		$3,50.10^7$		$7,94.10^7$
	$4,53.10^2$	100		$8,25.10^2$	100	$1,80.10^3$	100	$2,83.10^3$	100	$5,17.10^3$
	$1,78.10^{-1}$			$5,14.10^{-1}$		2,03		4,51		$1,30.10^1$
C6P	$6,29.10^4$			$1,78.10^5$		$6,91.10^5$		$1,52.10^6$		$4,31.10^6$
	$2,91.10^3$	75,3		$4,76.10^3$	85,2	$9,02.10^3$	94,0	$1,31.10^4$	96,6	$2,14.10^4$
	$4,08.10^{-1}$			1,12		4,15		8,90		$2,44.10^1$
C7B	$1,23.10^6$			$2,94.10^6$		$9,08.10^6$		$1,75.10^7$		$4,18.10^7$
	$1,12.10^2$	100		$2,22.10^2$	100	$5,39.10^2$	100	$9,03E.10^2$	100	$1,79.10^3$
	1,44			3,67		$1,24.10^1$		$2,51.10^1$		$6,40.10^1$
C8O	$5,18.10^6$			$1,14.10^7$		$3,15.10^7$		$5,70.10^7$		$1,25.10^8$
	$9,00.10^1$	100		$1,80.10^2$	100	$4,44.10^2$	100	$7,52.10^2$	100	$1,51.10^3$
	$5,83.10^2$			$1,05.10^3$		$2,24.10^3$		$3,15.10^3$		$6,10.10^3$

III.4.3.1. COMPARAISON AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES

Tout d'abord, on peut observer un bon accord entre les valeurs obtenues de manière expérimentale avec celles obtenues grâce au modèle dans le cas des monomères simples **C5**, **C6** et **C7**. En effet, la Figure 41 présente un comportement relativement identique entre la simulation et les observations expérimentales pour ces monomères : le monomère **C7** donne uniquement du polyester dès 50°C tandis que **C5** et **C6** forment des copolymères. De plus, la différence de capacité à former des polyesters entre **C5** et **C6** est également en très bon accord avec les résultats expérimentaux avec respectivement 75% et 45% de polyester à 100°C (en moyenne 20% de plus pour **C5** que **C6**) ainsi que l'augmentation du pourcentage en polyester avec la température. En revanche, la pente définissant cette augmentation suivant la température est plus forte d'après la simulation par comparaison avec les données expérimentales.

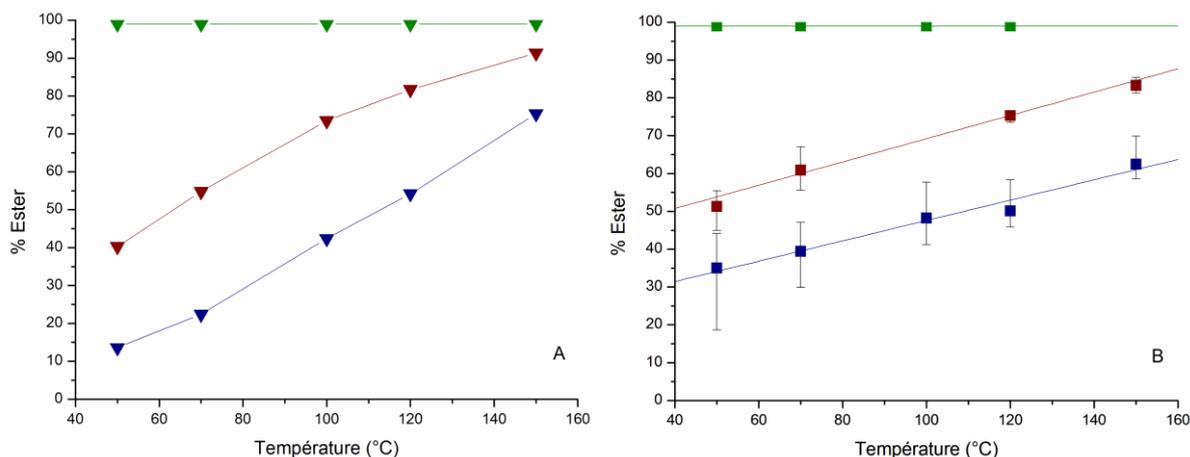


Figure 41 : Pourcentage en fonction ester dans le copolymère en fonction de la température par polymérisation en masse - (A) valeurs simulées ; (B) valeurs expérimentales; monomère C5 (▼■) ; monomère C6 (▼■) ; monomère C7 (▼■)

Comme on peut l'observer sur le Tableau 20, la simulation des autres monomères **C5P**, **C7B** ainsi que **C8O** indique que ces monomères polymérisent uniquement par ouverture de cycle ; ce qui a été confirmé régulièrement dans la littérature.

Il semble donc que le modèle et les valeurs calculés par la méthode UB3LYP/6-31G(d) permettent de bien séparer les monomères donnant exclusivement des polyesters par polymérisation radicalaire de ceux donnant des copolymères.

Ces résultats concernant les monomères simples et aromatiques sont très prometteurs ; en revanche la simulation de polymérisation du monomère "bloqué" **C5H** semble moins encourageante. Alors que l'expérience a démontré la présence exclusive de polyacétal à haute température, la Figure 42 indique là aussi la présence de copolymère. Le pourcentage en unités ester y est toujours plus faible que pour le monomère **C6** mais il augmente jusqu'à 50% du copolymère à 150°C. Ceci est peut-être à mettre en relation avec le doute émis dans la partie expérimentale quant à une possible polymérisation cationique de ce monomère, même dans les meilleures conditions.

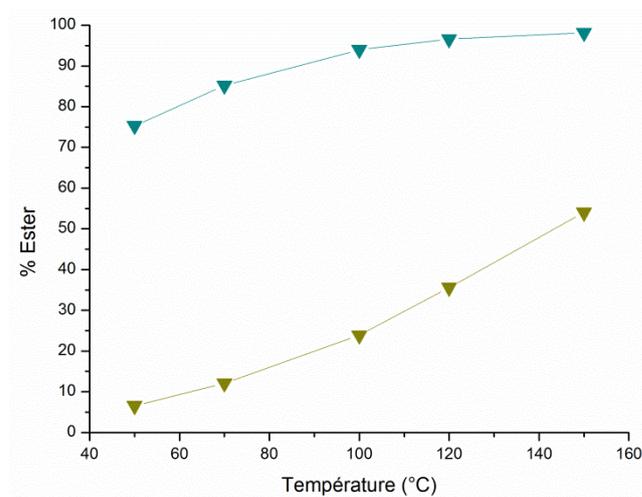
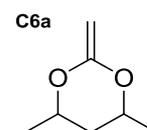


Figure 42: Pourcentage en fonction ester dans le copolymère en fonction de la température d'après la simulation PREDICI ; monomère C6P (▼) ; monomère C5H (▼)

D'autre part, d'après la simulation, le monomère **C6P** devrait donner un copolymère comportant une large quantité d'unité ester (entre 75 et 100%) à toutes les températures. Suite à ce dernier résultat, nous avons envisagé de réaliser également la synthèse puis la polymérisation de ce monomère pour vérifier la validité de nos valeurs théoriques. Mais finalement, la littérature a permis de confirmer le résultat de la simulation :

En effet, en s'intéressant de plus près à l'étude de référence [48] concernant le monomères **C6P**, il n'est pas fait état de l'usage d'une base pour inhiber la polymérisation cationique durant la purification, le stockage ou la polymérisation. Dans ces conditions, les auteurs indiquent qu'ils n'ont pu réaliser la purification du monomère **C6** puisque celui-ci polymérise spontanément et que ce monomère **C6P** ne peut être stocké plus d'une journée (même en le préservant de l'humidité).

On peut donc en déduire que la polymérisation originelle du monomère **C6P** présentée comme étant rapide s'est en fait obtenue par un procédé cationique non inhibé. D'autre part, ces informations peuvent être appuyées par une publication chinoise rarement citée indiquant l'obtention de 89% d'ouverture de cycle durant la polymérisation radicalaire du monomère **C6a** en présence de base [49] (cf. Chapitre I, section II.4.4.1.5).



III.4.3.2. INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES

Afin de s'assurer que le modèle représente bien les effets de la dilution en monomère, nous avons tracé en exemple les résultats de la simulation concernant le monomère **C6** à différentes concentrations et températures (Figure 43). On observe bien l'évolution vers la production de polyester à haute dilution. D'autre part, les courbes plafonnent à des valeurs limites autour des 10 et 50% de polyester à 50 et 120°C respectivement. Ces résultats indiquent que la valeur de concentration à 8 mol.L⁻¹ utilisée pour les simulations précédentes est représentative de la polymérisation en masse.

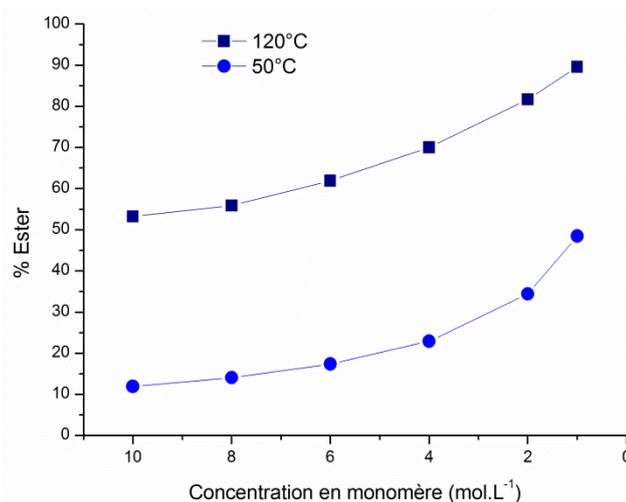


Figure 43: Pourcentage en fonction ester dans le copolymère en fonction de la concentration en monomère **C6** d'après la simulation PREDICI

Pour différents couples de valeurs de k_{beta} et k_{of} , on peut tracer le pourcentage en ester résultant de la simulation PREDICI en fonction d'un coefficient K suivant la formule suivante (15). Pour toutes les températures, et à une concentration de 8 mol.L⁻¹, le profil créé par notre modèle cinétique est donné sur la Figure 44.

$$K = \frac{k_{\beta}}{k_{af}} \quad (15)$$

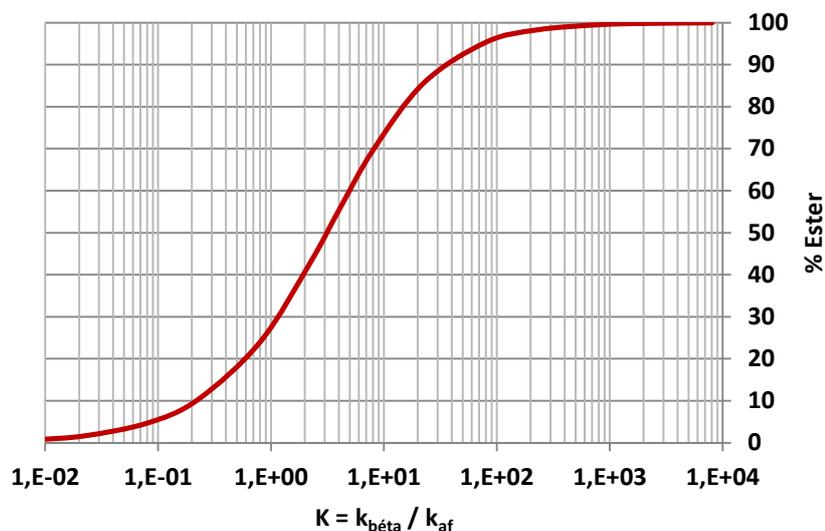


Figure 44: Profil de réponse du modèle PREDICI utilisé; pourcentage en ester en fonction des coefficients de vitesse de bêta-scission et d'addition directe

A partir d'un rapport $K \geq 1.10^3$, on observe que notre modèle indique la présence unique de polyesters. Comme les valeurs hautes de notre modèle sont représentatives de l'expérience, on peut en déduire les énergies d'activation limites à utiliser :

A partir de calculs réalisés avec la méthode UB3-LYP/6-31-G(d), on peut estimer qu'un monomère doit présenter une énergie d'activation d'ouverture de cycle, au maximum, plus élevée de 13 kJ.mol^{-1} que l'énergie d'activation de l'addition directe pour que celui-ci polymérise exclusivement par ouverture de cycle à 70°C . Ainsi, puisque les vitesses d'additions vinylique sont quasiment identiques pour chaque taille de CKA, on peut s'assurer d'obtenir uniquement des polyesters en se référant au Tableau 21. Ainsi, il n'est plus besoin de chercher les chemins réactionnels des réactions d'additions.

Tableau 21: Valeurs limites d'énergies d'activation pour différentes tailles de cycle d'après calcul UB3-LYP/6-31-G(d)

Taille de monomère CKA	ΔH_{af}^\ddagger moy (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_{bêta}^\ddagger$ max (kJ.mol ⁻¹)
5	27	40
6	24	37
>7	31	44

Cependant, notre modèle ne décrit pas correctement le comportement du monomère **CSH**. Dans ce cas, on peut supposer soit que les énergies d'activation calculées ne sont pas représentatives de la réalité, ce qui met en cause principalement la méthode et la base de calcul utilisées ; soit que les paramètres intégrés au modèle tels que les facteurs pré-exponentiels ou la concentration ne sont pas complètement adaptés. Toutefois, le

modèle présente très clairement ce monomère comme étant le moins enclin à l'ouverture de cycle de tous les monomères étudiés.

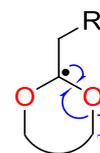


Bien que relativement simplifié, le modèle cinétique que nous avons développé est basé sur des valeurs pertinentes et nous paraît suffisamment robuste pour permettre une approximation du comportement d'un monomère CKA après avoir réalisé les calculs d'énergie nécessaires. D'autre part, ce modèle permet de valider la majorité des valeurs étudiées, ce qui nous autorise à tenter une rationalisation entre des différences de comportement entre les monomères grâce à des relations structure-réactivité. L'analyse des orbitales moléculaires est un bon moyen pour cela car elle permet de séparer les contributions dues à l'hyperconjugaison des autres contributions énergétiques dues aux interactions stériques et électrostatiques.

III.5. ANALYSE DES ORBITALES MOLECULAIRES

On a vu que les réactions d'addition vinylique directe sont peu différentes quels que soient les monomères ($\pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$), par contre les énergies d'activation d'ouverture de cycle présentent des écarts très importants ($17\text{-}67 \text{ kJ.mol}^{-1}$) selon les cycles étudiés. La réaction de bêta-scission du radical est donc l'élément favorisant ou limitant la synthèse de polyester.

Cette réaction de bêta-scission correspond à un mécanisme concerté mettant en jeu 3 électrons : l'électron célibataire (radical) se délocalise vers un oxygène pour former une liaison π C=O avec un deuxième électron tandis que le carbone initialement porteur du radical passe de configuration sp^3 à sp^2 . Dans le même temps, la coupure homolytique de la liaison σ O-C donne le deuxième électron nécessaire à la formation de la liaison C=O ainsi qu'un nouveau radical alkyle.



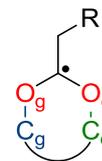
Puisque cette réaction est exothermique, le postulat de Hammond indique que l'état de transition est proche du réactif. Par conséquent, une analyse de la géométrie et de la force des liaisons des radicaux cycliques (réactifs) doit pouvoir nous révéler d'importantes informations expliquant ces différences de réactivité des cycles. Pour cela, nous avons utilisé l'analyse des "Natural Bond Orbitals" (NBO) qui donne une description de la densité électronique proche de la structure de Lewis. De la sorte, on peut théoriquement connaître la population des différentes orbitales moléculaires ainsi que les interactions entre ces orbitales.

III.5.1. POPULATION DES ORBITALES

La population des orbitales moléculaires correspond à la force des liaisons. Comme nous réalisons les calculs en couches ouvertes (unrestricted), les spin-orbitales α sont séparées des spin-orbitales β . L'électron célibataire du radical acétyle étant placé dans les couches α ; seules ces dernières sont étudiées ici. De la sorte, la population électronique maximale d'une liaison est ici de 1. La population d'une liaison correspond à la différence entre la population de l'orbitale liante $\text{pop}(\sigma_\alpha)$ et la population de l'orbitale antiliante $\text{pop}(\sigma_\alpha^*)$.

$$\Delta_{pop} = pop(\sigma_{\alpha}) - pop(\sigma_{\alpha}^*) \quad (16)$$

La bêta-scission peut se faire sur les deux liaisons O-C en α du radical, mais comme nous avons vu précédemment, une des deux bêta-scission est toujours favorisée. Les valeurs d'énergies prises en compte sont celles concernant la rupture la plus favorisée. Par commodité de lecture, nous avons fixé la liaison rompue à "droite" (notée Od-Cd) et la liaison non rompue à "gauche" (Og-Cg). La population des orbitales pour les différents radicaux étudiés est présentée sur le Tableau 22.



On s'attend à ce que la rupture d'une liaison soit d'autant plus aisée qu'elle est faiblement peuplée. Afin de vérifier cette relation dans le cas de l'ouverture de nos monomères cycliques, nous avons reporté l'enthalpie d'activation d'ouverture en fonction de la population des liaisons O-C (Figure 45).

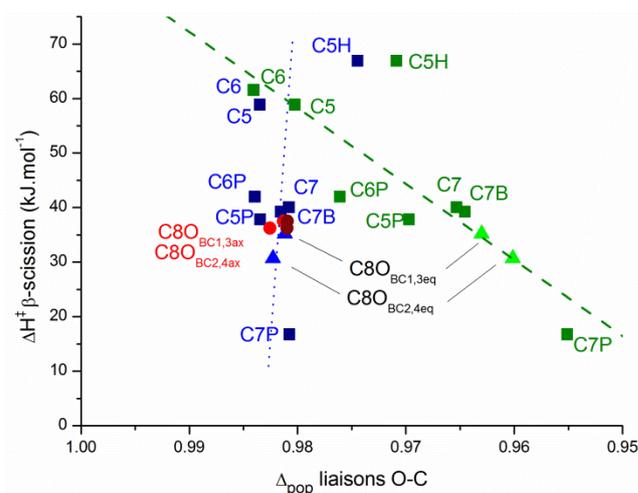


Figure 45: Enthalpie d'activation de bêta-scission en fonction de la population des liaisons O-C pour différents radicaux cycliques.
liaison rompue Od-Cd (■▲●); liaison non rompue Og-Cg (■▲●)

♦ Tout d'abord, il est intéressant d'observer une nette différence entre la population des liaisons de gauche et des liaisons de droite. En effet, la population des liaisons non rompues est centrée aux alentours de 0,98 sauf pour le monomère **C5H** alors que dans le cas des liaisons rompues, on observe une tendance décroissante entre l'enthalpie d'activation et la population (soit la force) de la liaison. Néanmoins, il ne s'agit que d'une tendance puisque le coefficient de corrélation de la régression linéaire (droite verte sur la Figure 45) est uniquement de 0,57.

♦ En raison de leur faible écart énergétique ($0,6\text{-}5,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), différentes structures de radicaux de **C8O** sont incluses dans la Figure 45 ainsi que dans les figures suivantes. On observe deux catégories distinctes : pour les conformations où le radical est situé en position pseudo-équatoriale (**C8O_{BC1,3eq}** et **C8O_{BC2,4eq}**) le comportement est le même que pour les autres monomères tandis que dans le cas des radicaux en position axiale (**C8O_{BC1,3ax}** et **C8O_{BC2,4ax}**), les liaisons O-C de "gauche" et de "droite" sont peuplées de la même manière. Il n'y a donc pas de liaison plus fragile que l'autre. On retrouve ce comportement avec le cycle à 6 chaînons **C6**.

Ces résultats montrent que les radicaux présentent une certaine asymétrie. En supposant que cette asymétrie a une importance pour l'ouverture de cycle, nous avons calculé l'asymétrie de population $A_{S_{pop}}$ entre les liaisons O-C susceptibles de se rompre par la formule suivante (17).

$$A_{S_{pop}} = 1 - \frac{Pop(\sigma_{Og}Cg) - Pop(\sigma^*_{Og}Cg)}{Pop(\sigma_{Od}Cd) - Pop(\sigma^*_{Od}Cd)} = 1 - \frac{\Delta_{popg}}{\Delta_{popd}} \quad (17)$$

Tableau 22: Population des orbitales des différents radicaux étudiés

Radicaux	Population orbitaire						$A_{S_{pop}}$ (%)
	Liaison non rompue			Liaison rompue			
	Orbitale liante σ_{Og-Cg}	Orbitale antiliante σ^*_{Og-Cg}		Orbitale liante σ_{Od-Cd}	Orbitale antiliante σ^*_{Od-Cd}		
C5H	0,9917	0,01724	0,97446	0,99235	0,02148	0,97087	0,37%
C5	0,99235	0,00886	0,98349	0,99275	0,0125	0,98025	0,33%
C5P	0,99209	0,00863	0,95512	0,99087	0,02116	0,96971	1,40%
C6	0,99468	0,01063	0,98405	0,9946	0,01051	0,98409	0,00%
C6P	0,99458	0,01063	0,98395	0,992399	0,0163	0,976099	0,80%
C7	0,99482	0,01402	0,9808	0,99591	0,03058	0,96533	1,58%
C7B	0,99423	0,01267	0,98156	0,99526	0,03071	0,96455	1,73%
C7P	0,99472	0,01396	0,98076	0,99363	0,03851	0,95512	2,61%
C8O_{BC2,4ax}	0,99513	0,01258	0,98255	0,99483	0,01385	0,98098	0,16%
C8O_{BC1,3eq}	0,99485	0,01367	0,98118	0,99641	0,0334	0,96301	1,85%

Alors qu'il n'y a pas de relation linéaire entre la force des liaisons O-C avec la facilité d'ouverture de cycle, il est en revanche intéressant d'observer sur la Figure 46 que l'asymétrie de population $A_{S_{pop}}$ est directement reliée à l'enthalpie d'activation de l'ouverture de cycle. Ceci est confirmé par la bonne corrélation de la régression linéaire ($R^2=0,87$ sans les deux points **C8O_{BC1,3ax}** et **C8O_{BC2,4ax}**). Ainsi, plus une des deux liaisons O-C est fragilisée par rapport à l'autre, plus l'ouverture est facilitée. A l'inverse, lorsqu'il n'y a pas de liaison fragilisée la bêta-scission est rendue plus difficile.

L'intérêt majeur de cette corrélation est la possibilité de pouvoir estimer la facilité d'ouverture ou non d'un monomère sans faire l'étude du chemin réactionnel mais plus directement par simple analyse NBO de la structure du radical acétalye.

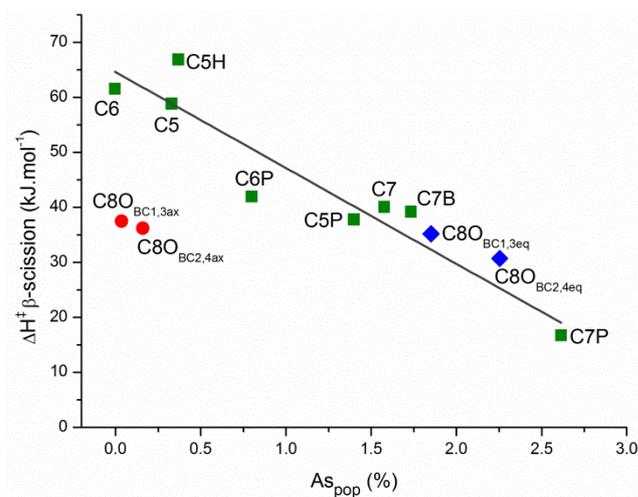


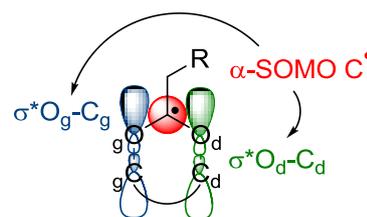
Figure 46: ΔH^\ddagger en fonction de l'asymétrie de population gauche/droite des liaisons C-O ; $Y=64,6 - 17,4x$; $R^2=0,87$

De manière intéressante, on retrouve la même différence que précédemment entre les molécules **C8O** portant le radical en position pseudo-axiale ou pseudo-équatoriale : le radical le plus bas en énergie **C8O_{BC2,4ax}** ne permet pas la corrélation avec l'enthalpie d'activation de bêta-scission alors que le radical **C8O_{BC1,3eq}** seulement 1,3 kJ.mol⁻¹ plus haut en énergie tombe parfaitement sur la droite.

On peut en conclure que la géométrie a un effet majeur quant à l'ouverture de cycle, et que les interactions orbitales sont probablement prédominantes.

III.5.2. INTERACTIONS ORBITALAIRES

Sachant que la bêta-scission correspond au déplacement de l'électron du centre radicalaire et à la rupture d'une liaison O-C, nous avons observé la délocalisation potentielle du radical dans les orbitales antiliantes des liaisons O-C. L'analyse des interactions entre orbitales est réalisée en examinant tout d'abord l'ensemble des relations donneur-accepteur possibles entre les orbitales "remplies" (covalentes de type Lewis) et les orbitales "vides" (non covalentes) puis par un calcul basé sur la théorie des perturbations. De la sorte, cette méthode permet de quantifier la délocalisation des électrons par rapport à une structure de Lewis pure, figeant les électrons sur les liaisons.



Pour deux orbitales i et j , l'énergie d'interaction obtenue E_{int} dépend de la différence d'énergie entre les orbitales et de l'intégrale de leur recouvrement –soit de la géométrie des structures chimiques des espèces étudiées. Lorsque les énergies ϵ_i et ϵ_j sont proches et lorsque le recouvrement est fort, les orbitales peuvent se mélanger et ainsi stabiliser le système par délocalisation électronique.

ϵ_i et ϵ_j énergies des orbitales i et j

q_i la population de l'orbitale "donneur"

$$E_{int} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (18)$$

$F(i,j)$ élément de la matrice de Fock correspondant au recouvrement

Le Tableau 23 présente les énergies d'interaction entre l'orbitale α -SOMO du radical acétalyle et les orbitales antiliantes des liaisons non rompue (σ^* Og-Cg) et rompue (σ^* Od-Cd) pour les différents radicaux étudiés.

Pour certaines structures, le radical est délocalisé dans les deux orbitales antiliantes de "gauche" et de "droite". Afin de mieux comparer les valeurs entre elles et de quantifier la délocalisation du radical vers la liaison rompue nous avons calculé la différence entre ces énergies d'interactions $\Delta E_{d\acute{e}loc,SOMO}$ par la formule suivante :

$$\Delta E_{d\acute{e}loc,SOMO} = E_{int}(\alpha SOMO \rightarrow \sigma^* OdCd) - E_{int}(\alpha SOMO \rightarrow \sigma^* OgCg) \quad (19)$$

Tableau 23: Energies d'interactions NBO

Radicaux	Energies d'interactions (kJ.mol ⁻¹)		
	α -SOMO \rightarrow σ^* Og-Cg	α -SOMO \rightarrow σ^* Od-Cd	$\Delta E_{d\acute{e}loc,SOMO}$
C5H	1,8	5,4	3,6
C5	1,5	4,0	2,5
C5P	1,6	4,9	3,3
C6	0	0	0
C6P	0	0	0
C7	0	20,4	20,4
C7B	0	20,9	20,9
C7P	0	22,8	22,8
C8O _{BC2,4ax}	0	1,4	1,4
C8O _{BC1,3eq}	0	26,0	26,0

On remarque qu'il y a 4 catégories de résultats ; celles-ci correspondent aux différentes tailles de cycle :

- ◆ Les cycles à 6 chaînons ne présentent aucune interaction orbitale à gauche comme à droite
- ◆ Les cycles à 5 chaînons présentent des interactions orbitales entre la SOMO du radical et les deux orbitales antiliantes des liaisons de gauche (environ 1,6 kJ.mol⁻¹) et de droite, mais elles sont plus fortes de ce côté correspondant à la rupture (environ 4,8 kJ.mol⁻¹)

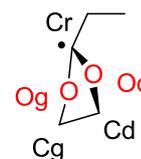
- ◆ Les cycles à 7 chaînons présentent une interaction très forte (plus de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) uniquement du côté de la rupture
- ◆ Enfin, le cycle à 8 chaînons présente là encore deux profils différents selon que l'on s'intéresse à la conformation la plus stable **C8O_{BC2,4ax}** –quasiment pas d'interaction– ou la conformation très proche en énergie **C8O_{BC1,3eq}** –se comporte alors comme les cycles à 7 chaînons.

Puisque la délocalisation du radical dans l'orbitale antiliante σ^* **Od-Cd** dépend visiblement du type de cycle, il est important de reprendre du recul sur la géométrie des radicaux cycliques parents (non substitués) et des orbitales.

III.5.2.1. GEOMETRIE DES RADICAUX CYCLIQUES

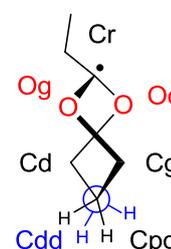
Le Tableau 24 représente les géométries des orbitales discutées pour les différentes tailles de cycle de 5 à 8 chaînons non substitués.

- ◆ La structure du cycle à cinq chaînons permet d'observer un faible recouvrement entre l'orbitale α -SOMO du radical et les orbitales antiliantes σ^* **O-C** de chaque côté. Grâce à sa géométrie en enveloppe **4E**, les angles dièdres Cg-Cd-Od-Cr et Cd-Cg-Og-Cr ne sont pas identiques de chaque côté et l'axe de l'orbitale antiliante σ^* **Od-Cdg** se retrouve moins en retrait de l'orbitale du radical que l'orbitale σ^* **Og-Cg**. Il se forme ainsi une légère asymétrie entre les deux recouvrements ($\Delta E_{\text{déloc,SOMO}} = 2,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui n'existerait pas si le cycle était plan.



- ◆ Dans le cas des cycles à 6 chaînons, on observe que la conformation chaise la plus stable **R6_{Cax}** ne permet aucun recouvrement entre les orbitales. Il n'y a pas d'interaction ni à "gauche" ni à "droite" donc aucune fragilisation d'une des liaisons. Il faut également noter que la structure **R6_{Ceq}** ne permettrait pas non plus de recouvrement orbitalaire.

- ◆ La géométrie des cycles à 7 chaînons représentée ici par la structure **R7** est très intéressante grâce à sa symétrie axiale. En effet, les angles dièdres Cdd-Cd-Od-Cr et Cpg-Cg-Og-Cr sont exactement opposés. Il en résulte que l'axe de l'orbitale antiliante σ^* **Og-Cg** n'est pas favorable au recouvrement, comme pour le cycle à 6 chaînons, alors que l'orbitale σ^* **Od-Cd** est dans un axe idéal pour un fort recouvrement orbitalaire ($\Delta E_{\text{déloc,SOMO}} = 20,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).



- ◆ Les deux structures du cycle à 8 chaînons **R8O** présentées ici sont significatives des effets observés sur les 2 autres géométries citées précédemment : dans un cas (**C8O_{BC2,4ax}**) la géométrie ne permet qu'un recouvrement minimal de la même manière que le cycle à 6 chaînons **R6_{Cax}** alors que les axes de liaison sont équivalents à la structure du cycle à 7 chaînons **R7** dans le deuxième cas (**C8O_{BC1,3eq}**).

Tableau 24: Modélisation des recouvrements orbitaux (Contour 2D des interactions orbitales dans le plan [O, R°, C] et vue 3D)

Radicaux $\Delta E_{\text{déloc,SOMO}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\alpha\text{-SOMO} \rightarrow \sigma^* \text{Og-Cg}$	$\alpha\text{-SOMO} \rightarrow \sigma^* \text{Od-Cd}$
R5 2,55		
R6 _{Cax} 0		
R7 20,42		
R80 _{BC2,4ax} 1,42		
R80 _{BC1,3eq} 25,98		

L'exemple du **C8O** est typique des cycles de grande taille : le passage d'une conformation à l'autre est très aisé et plusieurs conformations sont en permanence en équilibre. Ainsi, les radicaux se trouvent rapidement dans la conformation favorable à l'ouverture de cycle et au final, la polymérisation s'effectue uniquement via ce moyen.

Lorsque l'on compare cet effet avec les différentes conformations du cycle **C6** (Tableau 25), on observe que ce recouvrement est à peine plus favorable dans les conformations **R6_{Ceq}** ou **R6_{Tax}**. Toutefois lorsque ce recouvrement est possible d'un côté comme dans la conformation **C6_{Teq}** (menant de **R6_{Tax}** à **R6_{Ceq}**, voir sections III.1.2 et III.3.2), l'énergie nécessaire au basculement de conformation est déjà élevée (22,8 kJ.mol⁻¹) par rapport à l'ouverture de cycle qui s'en suit (38,75 kJ.mol⁻¹). Il en résulte donc cette faible vitesse de bêta-scission.

En revanche, à cause des angles et du nombre de liaisons, les cycles plus courts tels que **C5** ne permettent que difficilement le passage dans une conformation favorisant le recouvrement orbitalaire propice à l'ouverture de cycle. De la sorte l'énergie d'activation n'est pas particulièrement abaissée.

Tableau 25: Recouvrements orbitaux des différentes structures de R6

Radicaux $\Delta E_{\text{déloc,SOMO}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\alpha\text{-SOMO} \rightarrow \sigma^* \text{Og-Cg}$	$\alpha\text{-SOMO} \rightarrow \sigma^* \text{Od-Cd}$
R6_{Ceq} 0,38		
C6_{Tax} -1,50		
C6_{Teq} 19,00		

L'analyse de ces résultats met une nouvelle fois en lumière la différence de réactivité des cycles parents (non substitués) en fonction de leur taille. Il semble que cette réactivité est essentiellement régie par la flexibilité

des cycles. En effet, selon la flexibilité du cycle on peut envisager ou non les recouvrements orbitales favorables à une délocalisation du radical abaissant l'énergie d'activation de la bêta-scission et rendant la réaction d'ouverture de cycle plus rapide.

Le cycle **C5H** est celui qui nécessite le plus d'énergie pour conduire à l'ouverture de cycle. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le cycle **C5H** est le seul monomère que la modélisation ne permet pas de décrire correctement. Le traitement NBO de ce cycle, Figure 46 (page 162) montre un écart intéressant avec la régression linéaire qui n'est pas expliqué jusque-là. Il semble en effet que le cyclohexane attaché au cycle dioxolane a un rôle très important que l'on peut découpler en deux effets à prendre en compte décrits ci-dessous.

- ♦ Tout d'abord, on note d'autres interactions orbitales entre des liaisons du cyclohexane et les liaisons O-C de chaque côté comme sur la Figure 47 (liaison Od-Cd). La somme de ces recouvrements donne une énergie d'interaction de $4,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à droite) et de $4,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à gauche). Le résultat est l'abaissement de la population des 2 liaisons O-C déjà observé (Tableau 22). Ce phénomène devrait rendre les liaisons plus faciles à rompre. Néanmoins, le recouvrement étant sensiblement identique pour les 2 liaisons, il n'y a pas d'asymétrie particulière favorisant l'ouverture.

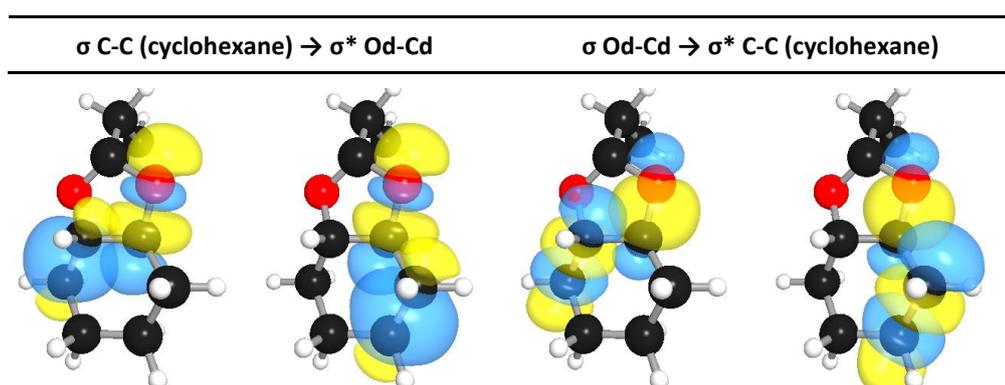
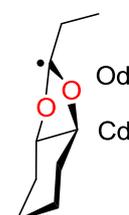


Figure 47: Exemples Interactions orbitales du cyclohexane avec les orbitales de la liaison Od-Cd

- ♦ En revanche, il a été précisé que la présence du cyclohexane fige la structure du cycle à 5 chaînons de sorte que les liaisons O-C se trouvent en positions équatoriales. Ainsi, l'ouverture du cycle dioxolane est moins favorisée puisqu'elle nécessite un changement des angles de liaisons et donc la perte momentanée de cette structure stabilisante. Il faut donc plus d'énergie pour atteindre et passer l'état de transition. Cette hypothèse est confortée par la valeur de la longueur de liaison en cours de rupture plus grande ($1,838 \text{ \AA}$) que celle de son homologue non substitué **C5** ($1,808 \text{ \AA}$).



R5H

Ainsi, le cycle **C5H** est "verrouillé" par la présence du cyclohexane tandis que le cycle **C5** est plus libre de changements conformationnels. Ceci confirme l'intérêt de la flexibilité des cycles pour accéder à une bêta-scission aisée.

On sait que la méthode B3LYP sous-estime la longueur de la liaison en cours de rupture ou de formation [50]; il est donc possible que notre calcul sous-estime davantage l'énergie dans ce cas où la rupture est plus difficile et dépend d'autres facteurs que ceux discutés jusqu'à présent. Ce monomère étant le seul présentant cette particularité dans notre étude, nous n'avons pu vérifier cette hypothèse.



L'ensemble des données que nous avons obtenues montre que la délocalisation du radical dans les orbitales antiliantes O-C semble être l'élément majeur permettant d'expliquer les différences de réactivité entre les monomères. Ainsi, afin de tenter de rationaliser ces données, nous avons reporté sur un graphique l'asymétrie de population $A_{s_{pop}}$ en fonction de l'énergie de délocalisation de la SOMO du radical $\Delta E_{deloc,SOMO}$. On observe sur la Figure 48-A deux droites qui possèdent la même pente mais pas la même ordonnée à l'origine, indiquant la présence d'un second facteur. L'asymétrie de population étant directement liée à l'enthalpie d'activation, on retrouve ce même effet sur la Figure 48-B.

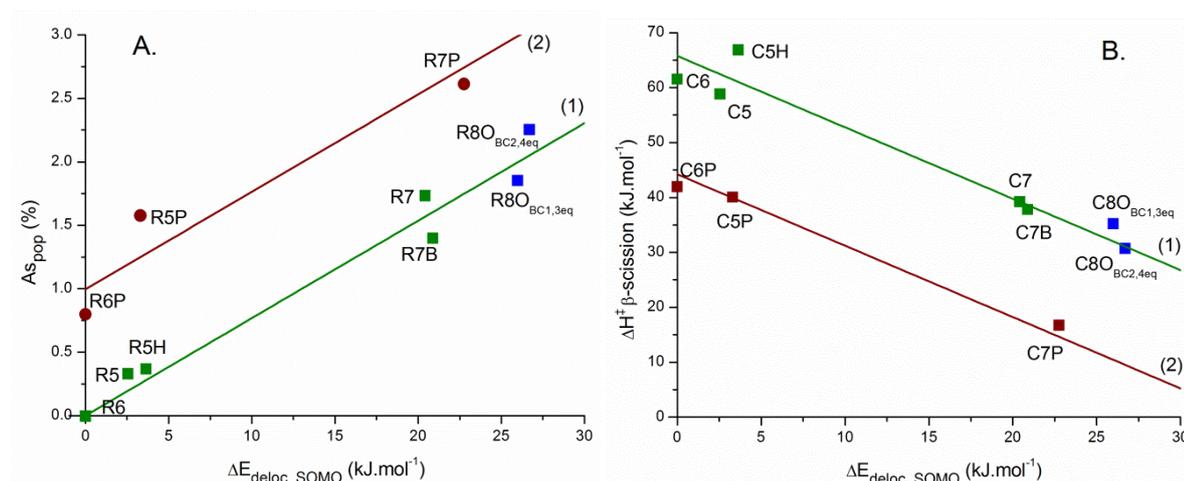


Figure 48: Asymétrie de population (A) et enthalpie d'activation de l'ouverture (B) en fonction de l'énergie de délocalisation de la SOMO. droite (A1) $Y=0,077x$; $R^2=0,98$; droite(A2) $Y=0,99+0,077x$; $R^2=0,90$; droite (B1) $Y=65,7-1,3x$; $R^2=0,94$; droite(B2) $Y=44,2-1,3x$; $R^2=0,97$

La droite A-1 passe par zéro ce qui implique que dans le cas des radicaux **R5**, **R5H**, **R6**, **R7** et **R7B**, la délocalisation du radical est l'unique facteur jouant sur la force des liaisons. On remarque qu'il s'agit des monomères non substitués sur le carbone Cd par un cycle aromatique pendant. Néanmoins, le radical **R7B** possède également un cycle aromatique mais positionné différemment. Ainsi, il nous a paru nécessaire d'étudier le rôle des cycles aromatiques.

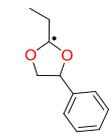
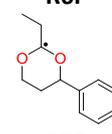
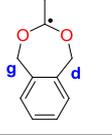
III.5.2.2. EFFET DU CYCLE AROMATIQUE

Sur la Figure 48, la pente de la droite A2 est la même que pour la droite A1 donc le rôle de la géométrie discuté précédemment est exactement le même pour ces monomères. Toutefois, l'ordonnée à l'origine à 1% démontre que l'ajout de cycle aromatique est déjà facteur d'asymétrie de population qui diminue la barrière énergétique de la béta-scission de 22 kJ.mol⁻¹ (d'après les droites B1 et B2).

Pour tenter de comprendre cet effet, les différentes interactions orbitales entre les cycles aromatiques et les orbitales liantes et antiliantes des liaisons O-C ont été examinées. Les résultats présentés sur le Tableau 26 montrent de fortes énergies interactions qui permettent de peupler l'orbitale antiliante σ^* O-C et de délocaliser les électrons de l'orbitale liante σ O-C.

Comme nous l'avons vu, la méthode NBO analyse la densité électronique calculée par la méthode DFT pour la répartir sur des orbitales selon la structure de Lewis. Par conséquent, le nuage électronique des cycles aromatiques est ici figé sur les liaisons représentées. De la sorte, les interactions observables ici avec des liaisons σ , σ^* , π et π^* des cycles aromatiques représentent les interactions avec le nuage électronique.

Tableau 26: Interactions orbitales (en kJ.mol^{-1}) entre les liaisons O-C et les cycles aromatiques pour le radicaux R5P, R6P, R7P et R7B

Radical	σ C-Car $\rightarrow \sigma^*$ O-Cd	π C-Car $\rightarrow \sigma^*$ O-Cd	σ O-Cd $\rightarrow \sigma^*$ C-Car	σ O-Cd $\rightarrow \pi^*$ C-Car	σ^* C-Car $\rightarrow \sigma^*$ O-Cd	Total $E_{\text{déloc,Ar}}$ (kJ.mol^{-1})
R5P 	2,47	5,69	2,89	-	2,51	13,56
R6P 	2,43	3,93	3,22	-	1,72	11,3
R7P 	2,09	4,35	3,35	1,09	2,30	13,2
R7B 	(d) 2,68	3,51	2,97	-	3,35	12,51
	(g) 2,68	3,72	2,76	-	3,18	12,34

Lorsqu'on additionne les différentes interactions stabilisantes, on obtient un total d'énergie d'interaction du cycle aromatique $E_{\text{déloc,Ar}}$ respectivement de 13,6 ; 11,3 et 13,2 kJ.mol^{-1} pour les radicaux **R5P**, **R6P** et **R7P**. Cela correspond à la différence d'énergie entre les 2 droites de la Figure 48. Ainsi, la Figure 49 présente l'asymétrie de population ou l'enthalpie d'activation de l'ouverture de cycle en fonction des deux effets d'énergie de délocalisation du radical et du cycle aromatique. On montre ici que ces deux types d'interactions orbitales additionnés créent l'asymétrie de cycle favorable à la béta-scission et sont donc responsables à eux deux de la différence de comportement des monomères.

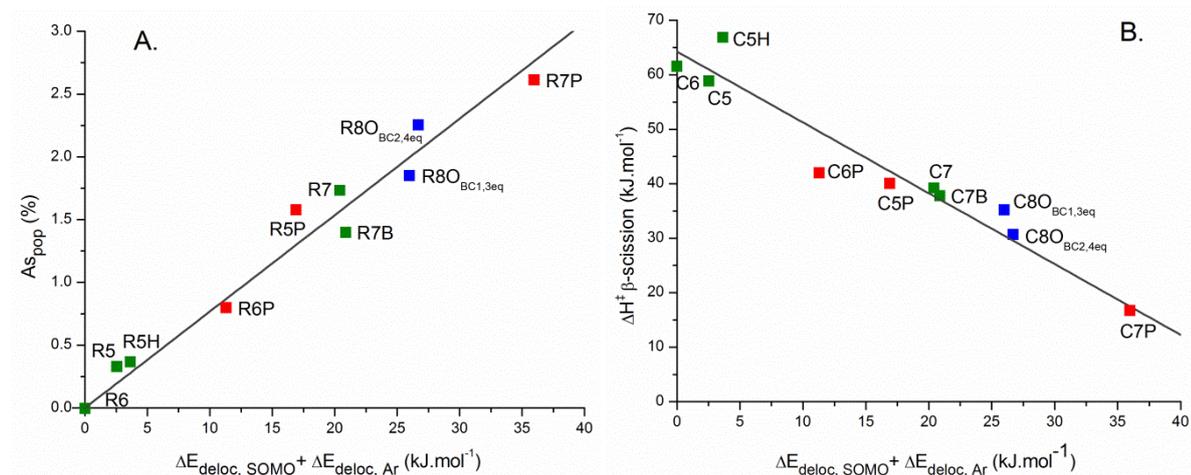


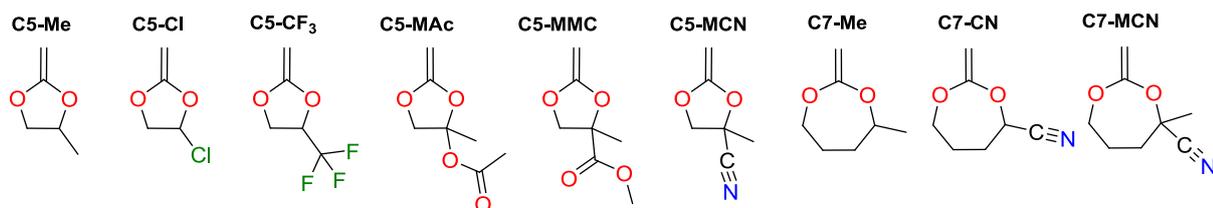
Figure 49: Asymétrie de population (A) et enthalpie d'activation de l'ouverture (B) en fonction des énergies de délocalisation de la SOMO et du cycle aromatique; droite A : $Y=0,077x$; $R^2=0,98$; droite B : $Y=64,3-1.3x$; $R^2=0,93$

Dans le cas du radical **R7B** : l'effet de résonance agit sur les deux liaisons Od-Cd et Og-Cg. La différence d'énergie de délocalisation entre les deux côtés est uniquement de $0,17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il n'y a donc pas d'asymétrie créée, ce qui explique le même comportement entre **C7B** et **C7** tandis que le monomère **C7P** devrait s'ouvrir bien plus rapidement.

III.6. PERSPECTIVES : INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS

La bibliographie ne recense aucun monomère possédant des fonctions chimiques d'intérêt autre que des éthers. Ceci est sûrement dû aux difficultés liées à la synthèse de tels monomères mais également au doute quant aux conséquences sur l'ouverture de cycle.

Ainsi, afin de concevoir de nouveaux monomères permettant une ouverture de cycle sélective et plus rapide, nous avons estimé les énergies d'activation de béta-scission de différents radicaux correspondants à des monomères possédant des substituants de type donneur inductif (**C5-Me**, **C7-Me**), attracteur inductif et donneur mésomère (**C5-Cl**, **C5-CF₃**, **C5-MAc**) ou électroattracteur mésomère (**C5-MMC**, **C5-MCN**, **C7-CN** et **C7-MCN**).



Les résultats obtenus sont comparés avec les valeurs obtenues précédemment pour les cycles non substitués et portant un cycle aromatique pendant (droite 1 et 2) sur la Figure 50. Concernant les cycles à 5 chaînons, on

observe tout d'abord que les groupes électrodonneurs changent peu la barrière énergétique à franchir pour procéder à la bêta-scission et peuvent même l'augmenter (**C5-Cl**). A l'inverse, les groupes mésomères attracteurs permettent de diminuer l'enthalpie d'activation. Ceci confirme donc l'intérêt de la délocalisation du radical par des groupes permettant la résonance pour favoriser la bêta-scission, comme avec le cycle aromatique.

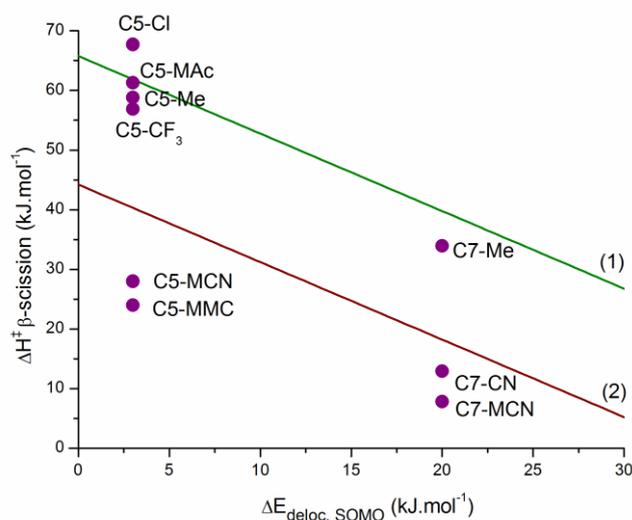


Figure 50: première estimation de l'enthalpie de bêta-scission de méthylène-1,3-dioxolanes et 1,3-dioxepanes substitués en fonction de l'énergie moyenne de délocalisation de la SOMO des C5 et C7 ; les droites 1 et 2 sont tirées de la Figure 48 et correspondent respectivement au comportement des cycles non substitués et portant un cycle aromatique pendant

L'abaissement de l'enthalpie d'activation de la bêta-scission est nettement plus fort grâce aux substituants électroattracteurs de type nitrile et ester qu'avec un simple cycle aromatique (droite 2) puisqu'il permet de descendre à moins de 25 kJ.mol⁻¹ (**C5-MMC**). Ce résultat est confirmé avec les cycles à 7 chaînons dont la plus basse barrière de bêta-scission calculée est de 8 kJ.mol⁻¹ (**C7-MCN**). D'après ces calculs, l'ajout de substituants électroattracteurs permettrait donc de diminuer l'enthalpie d'activation d'environ 30 kJ.mol⁻¹, ce qui pourrait en théorie permettre de polymériser soit des cycles à 6 chaînons exclusivement par ouverture de cycle et obtenir ainsi des polyesters soit conduire à l'ouverture quasi-instantanément des cycles à 7 chaînons.

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Durant cette étude, nous avons pu montrer l'importance de se prémunir de la polymérisation cationique pour obtenir des résultats fiables concernant la réactivité radicalaire. Les résultats expérimentaux nous ont permis de confirmer le comportement nettement différent des monomères étudiés et d'avoir notre propre référentiel sur lequel baser notre étude théorique.

La compétition cinétique basée sur les calculs théoriques a permis de valider les valeurs obtenues en comparaison avec les résultats expérimentaux. Ces données chiffrées constituent un outil puissant pour évaluer la capacité d'un monomère à polymériser par ouverture de cycle préalablement à sa synthèse grâce à des calculs DFT standard couplés à un modèle PREDICI.

De plus, l'étude théorique contribue significativement à la compréhension du processus mis en œuvre lors de la polymérisation de tels monomères. Nous avons montré que la tension de cycle est un paramètre non décisif pour l'ouverture de cycle tandis que les facteurs stéréoélectroniques sont responsables des différences observées entre les monomères.

- ◆ La taille des cycles est le facteur principal de par la géométrie et la flexibilité des cycles qui permettent ou non les recouvrements orbitaux favorables à la bêta-scission.
- ◆ La présence de substituants aromatiques ou électroattracteurs stabilisants permet la délocalisation du radical et favorise ainsi fortement la bêta-scission.

En plus de la compréhension de ces relations structure – réactivité, l'analyse des orbitales moléculaires permet également d'aller plus loin dans la conception de monomères CKA pour la synthèse exclusive de polyesters. En effet, grâce à une simple optimisation de la géométrie du radical cyclique correspondant et d'une analyse NBO, nous pouvons dorénavant évaluer la vitesse d'ouverture du cycle durant la polymérisation radicalaire.

Ainsi, on peut donc théoriquement ouvrir des CKA de toutes tailles si leur géométrie est conçue de manière adéquate par l'ajout de substituants pertinents. Par exemple en n'amenant pas de rigidité à la molécule pour les cycles à 5 chaînons ou au contraire en empêchant la conformation chaise des cycles à 6 chaînons. A partir de 7 chaînons, les cycles s'ouvrent aisément et les macrocycles de CKA sont donc de bons candidats à la polymérisation radicalaire par ouverture de cycle.

—◆—

Pour la suite des travaux, il serait pertinent de confirmer les calculs prédictifs grâce à la synthèse et polymérisation des différents monomères prometteurs. D'autre part, il serait tout à fait intéressant de mesurer les vitesses réelles de bêta-scission des différents monomères proposés par RPE sur des molécules modèles.

Grâce à ces connaissances, on peut également ouvrir le champ vers d'autres monomères non CKA et expliquer certains résultats observés dans la littérature :

- ◆ Par exemple, nombre de monomères constitués de cycles à 7 chaînons permettent une meilleure ouverture de cycle que leurs homologues à 5 ou 6 chaînons probablement grâce à leur géométrie favorable.
- ◆ A l'inverse de ce qu'on a pu voir dans le cas des CKA, les α -oxyacrylates à 6 chaînons présentent, d'après la littérature, une plus grande facilité à s'ouvrir que les cycles à 5 sans que cela soit rationnalisé. Une simple modélisation de la structure des radicaux permet de donner un élément de réponse : la structure du cycle à 5 chaînons est complètement plane tandis que la structure du cycle à 6 chaînons présente un angle dièdre C-C_R-O-C qui pourrait être suffisant pour permettre un recouvrement orbitalaire entre la liaison O-C et le radical adduit, favorable à la bêta-scission.

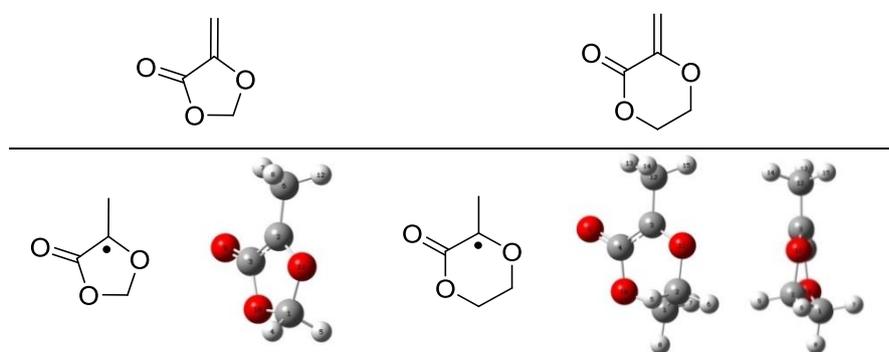


Figure 51: modélisation des radicaux optimisés d' α -alcoxyacrylates à 5 et 6 chaînons

Ainsi, ce travail effectué particulièrement sur les CKA pourrait également permettre de rationnaliser la R-ROP en général.

V. BIBLIOGRAPHIE

1. Colombani, D., *Driving forces in free radical addition-fragmentation processes*. Progress in polymer Science, 1999. **24**: p. 425-480.
2. Beckwith, A.L.J., *Regio-selectivity and stereo-selectivity in radical reactions*. Tetrahedron, 1981. **37**(18): p. 3073-3100.
3. Beckwith, A.L.J. and V.W. Bowry, *KINETICS OF REACTIONS OF CYCLOPROPYLCARBINYL RADICALS AND ALKOXYCARBONYL RADICALS CONTAINING STABILIZING SUBSTITUENTS - IMPLICATIONS FOR THEIR USE AS RADICAL CLOCKS*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(7): p. 2710-2716.
4. Fischer, H. and L. Radom, *Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes—An Experimental and Theoretical Perspective*. Angewandte Chemie International Edition, 2001. **40**(8): p. 1340-1371.
5. Benammar, R., *Contribution à la Synthèse de Polymères Biodégradables - Polymérisation Radicalaire d'Acétals de Cétènes dérivés du Glucose et de l'Acide Tartrique - Essais de Biodégradation* 1998, Université d'Aix-Marseille 1: Marseille.
6. Arotcarena, M., *Monomères Polymérisables par Ouverture de Cycle par Réaction d'Addition Fragmentation : Modélisation Moléculaire, Synthèse des Monomères et Etude de la Polymérisation*. 2000, Université Claude Bernard Lyon I.
7. Schultze, T., J. Letsch, and E. Klemm, *investigation on Radical polymerization of 2-Methylene-1,3-dioxolanes and 2-Methylene-1,3-oxazolidines*. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1996. **34**: p. 81-87.
8. Barclay, L.R.C., D. Griller, and K.U. Ingold, *Kinetic applications of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. 38. Rearrangement of β -(Acyloxy)alkyl and β -(Benzoyloxy)alkyl radicals*. Journal of the American Chemical Society, 1982. **104**: p. 4399-4403.
9. Newcomb, M., *Competition methods and scales for alkyl radical reaction kinetics*. tetrahedron, 1993. **49**(1151-1176).
10. Sanda, F., T. Takata, and T. Endo, *MOLECULAR-ORBITAL STUDY ON THE MECHANISM OF RADICAL POLYMERIZATION OF SPIRO-ORTHO-CARBONATES BEARING EXO-METHYLENE GROUPS*. Macromolecular Theory and Simulations, 1995. **4**(1): p. 221-231.
11. Sanda, F., T. Takata, and T. Endo, *VINYLCYCLOPROPANONE CYCLIC ACETAL SYNTHESIS, POLYMERIZATION, STRUCTURE OF THE POLYMER AND MECHANISM OF THE POLYMERIZATION*. Macromolecules, 1994. **27**(5): p. 1099-1111.
12. Okazaki, T., F. Sanda, and T. Endo, *Synthesis and radical ring-opening polymerization behavior of vinylcyclopropane bearing six-membered cyclic acetal moiety*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1996. **34**(10): p. 2029-2035.
13. Okazaki, T., et al., *Syntheses and radical ring-opening polymerization behavior of vinylcyclopropanone cyclic acetals having exomethylene and phenyl groups*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1997. **35**(12): p. 2501-2512.
14. Coote, M.L., et al., *Radical Ring-Opening Polymerization of Phosphorus Heterocycles: Computational Design of Suitable Phosphetane Monomers*. Australian Journal of Chemistry, 2007. **60**: p. 744-753.
15. Ochiai, B. and T. Endo, *Computational Evaluation of Radical Ring-Opening Polymerization*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2007. **45**: p. 2827-2834.
16. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry, 2nd Edition*. 2006.
17. Koch, W. and M.C. Holthausen, in *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition*. 2001, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 3-18.
18. Agarwal, S. and C. Speyerer, *Degradable blends of semi-crystalline and amorphous branched poly(caprolactone): Effect of microstructure on blend properties*. Polymer, 2010. **51**(5): p. 1024-1032.
19. Liu, Y. and J. Charles U. Pittman, *Cationic Ring-opening Polymerizations of Cyclic Ketene Acetals Initiated by Acids at High Temperatures*. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1997. **35**: p. 3655-3671.
20. Bailey, W.J., Z. Ni, and S.-R. Wu, *Synthesis of Poly-r-Caprolactone via a Free Radical Mechanism. Free Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-Dioxepane*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1982. **20**: p. 3021-3030.
21. Bailey, W.J., et al., *Free radical ring-opening polymerization and its use to make biodegradable polymers and functionally terminated oligomers*. Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1986. **6**: p. 81-100.
22. Taskinen, E., *Relative Stabilities of the Geometrical and Conformational Isomers of 2-Alkylideneoxacycloalkanes. A DFT Study*. Structural Chemistry, 2000. **11**(5): p. 283-291.

23. Taskinen, E., *Quantum Chemical Study of the Preferred Conformations, Molecular Geometries, and Relative Thermodynamic Stabilities of 2-Substituted 4-Methylene-1,3-Dioxolanes and 4-Methyl-1,3-Dioxoles*. Structural Chemistry, 2001. **12**(6): p. 419-429.
24. van Duin, M., et al., *Empirical force field calculations. Part 28. Conformations and pseudorotations of 1,3-dioxolane and some methyl-substituted derivatives*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1987. **106**(12): p. 607-612.
25. Freeman, F. and K.U. Do, *A computational study of conformers of 1,3-dioxane (1,3-dioxacyclohexane)*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2002. **577**(1): p. 43-54.
26. Mamleev, A.K., et al., *Microwave spectrum, centrifugal distortion, dipole moment and conformation of 2-methyl-1,3-dioxane*. Journal of Structural Chemistry, 2006. **47**(2): p. 367-370.
27. Freeman, F., et al., *Conformational analysis of cycloheptane, oxacycloheptane, 1,2-dioxacycloheptane, 1,3-dioxacycloheptane, and 1,4-dioxacycloheptane*. International Journal of Quantum Chemistry, 2008. **108**(2): p. 339-350.
28. Yavari, I., et al., *AM1 study of conformations of oxocane and 1,3-dioxocane*. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, 1996. **127**(10): p. 1021-1025.
29. Lecomte, P. and C. Jérôme, *Recent Developments in Ring-Opening Polymerization of Lactones*, in *Synthetic Biodegradable Polymers*. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 173-217.
30. Smith, Q., et al., *Controlled Radical Polymerization and Copolymerization of 5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-one by ATRP*. Macromolecules, 2005. **38**(13): p. 5581-5586.
31. Cho, I., *New ring-opening polymerizations for copolymers having controlled microstructures*. Progress in polymer Science, 2000. **25**(8): p. 1043-1087.
32. Eliel, E.L. and S.H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*. 1994: John Wiley & Sons.
33. Pihlaja, K., E. Taskinen, and A. Katritzky, *5 - Some Applications of Thermochemistry to Heterocyclic Chemistry*, in *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*. 1974, Academic Press. p. 199-246.
34. Penczek, S., P. Kubisa, and K. Matyjaszewski, *Cationic Ring-Opening Polymerization 2. Synthetic Applications*. 1985, Springer Berlin Heidelberg. p. 298.
35. Lewis, L.L., et al., *Computation of the conventional strain energy in oxaziridine*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2002. **592**: p. 161-171.
36. Bailey, W.J., et al., *Recent advances in free-radical ring-opening polymerization*. Journal of Macromolecular Science - Chemistry, 1988. **A25**(5-7): p. 781-798.
37. Sanderson, R.T., *Chemical Bonds and bond energy, Second edition*. physical chemistry. 1976: Academic Press, New York
38. Gansäuer, A. and H. Zipse, *Radical Stability - A Theoretical Perspective*, in *Radicals in Synthesis I*. 2006, Springer Berlin Heidelberg. p. 163-189.
39. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(7): p. 5648-5652.
40. Henry, D.J., et al., *Bond Dissociation Energies and Radical Stabilization Energies Associated with Substituted Methyl Radicals*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(27): p. 6750-6756.
41. Henry, D.J., M.B. Sullivan, and L. Radom, *G3-RAD and G3X-RAD: Modified Gaussian-3 (G3) and Gaussian-3X (G3X) procedures for radical thermochemistry*. Journal of Chemical Physics, 2003. **118**(11): p. 4849-4860.
42. Zhao, Y. and D. Truhlar, *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*. Theoretical Chemistry Accounts, 2008. **120**(1-3): p. 215-241.
43. Liotard, D.A., *ALGORITHMIC TOOLS IN THE STUDY OF SEMIEMPIRICAL POTENTIAL SURFACES*. International Journal of Quantum Chemistry, 1992. **44**(5): p. 723-741.
44. Noble, B.B. and M.L. Coote, *First principles modelling of free-radical polymerisation kinetics*. International Reviews in Physical Chemistry, 2013. **32**(3): p. 467-513.
45. Moscatelli, D., et al., *Density Functional Theory Study of Addition Reactions of Carbon-Centered Radicals to Alkenes*. The Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**(1): p. 52-62.
46. Roberts, G.E., et al., *Radical Ring-Opening Copolymerization of 2-Methylene 1,3-Dioxepane and Methyl Methacrylate: Experiments Originally Designed To Probe the Origin of the Penultimate Unit Effect*. Macromolecules, 1999. **32**: p. 1332-1340.
47. <http://www.cit-wulkow.de/content/view/13/41/>.
48. Schulze, T. and E. Klemm, *Investigations on free radical polymerization of phenyl-substituted 2-methylene-1,3-dioxanes*. Angew. Makromol. Chem., 1995. **229**: p. 123.

49. Zhende, N., Bailey, and J. W., *SYNTHESIS AND FREE RADICAL POLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-1,3-DIOXANE DERIVATIVES*. Acta Polymerica Sinica, 1987. **1**(5): p. 379-383.
50. Gómez-Balderas, R., et al., *Reliable Theoretical Procedures for Calculating the Rate of Methyl Radical Addition to Carbon-Carbon Double and Triple Bonds*. The Journal of Physical Chemistry A, 2003. **108**(15): p. 2874-2883.

-CHAPITRE III-

**REACTIVITE DES ACETALS CYCLIQUES DE CETENES EN
HOMO ET COPOLYMERISATION**

<i>I. Problématique</i>	179
<i>II. Homopolymerisation des CKA</i>	181
<i>II.1. Précisions Bibliographiques</i>	181
<i>II.2. Etude expérimentale</i>	183
<i>II.3. Modélisation Cinétique :</i>	193
<i>III. Copolymerisation des CKA</i>	199
<i>III.1. Rappels bibliographiques</i>	199
<i>III.2. Etude théorique</i>	213
<i>III.4. Copolymérisation du C7 avec les éthers de vinyle</i>	227
<i>III.5. Copolymérisation du C7 avec le trifluorométhylvinyle acétate</i>	236
<i>IV. Conclusion</i>	242
<i>V. Bibliographie</i>	244

“A pessimist sees the difficulty in every opportunity; an optimist sees the opportunity in every difficulty.”

Winston Churchill

I. PROBLEMATIQUE

La R-ROP des CKA consiste en un mécanisme par addition-fragmentation. Dans le chapitre précédent, nous avons apporté des éléments de compréhension concernant la fragmentation. Ce chapitre se consacre naturellement à la thématique de l'addition qui se décline en 2 cas : l'homopolymérisation et la copolymérisation.

◆ Comme nous avons pu le voir à travers la partie bibliographique, les CKA ont trouvé jusqu'alors peu d'intérêts en homopolymérisation car ils sont peu réactifs et les masses obtenues sont généralement faibles. Les CKA doivent leur faible réactivité en polymérisation radicalaire au fait que les oxygènes rendent la double liaison très riche en électrons et donc peu disposée à subir les additions radicalaires. De plus, à l'instar de l'acétate de vinyle ou des éthers de vinyle, aucune forme mésomère ne permet la stabilisation du radical issu de l'addition (Figure 1).

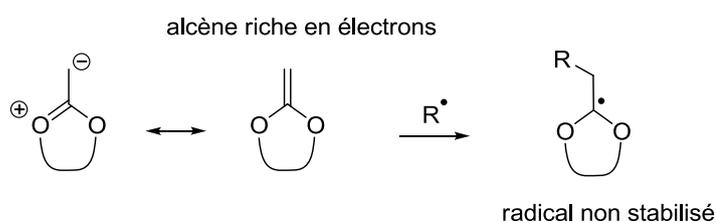


Figure 1: Nucléophilie et stabilité des CKA

La majorité des études s'étant penchée sur la problématique de l'ouverture des cycles, peu de travaux ont eu pour objet l'étude de la réactivité des CKA. Dans le chapitre II, nous avons pu voir l'écart impressionnant des énergies d'activation nécessaires à l'addition suivant le type de radicaux propageants et par conséquent leurs vitesses de propagation. Ceci a laissé entrevoir le fait que certaines polymérisations ne pourraient donner autre chose que des oligomères.

Ces raisons nous ont poussés à nous intéresser à ce problème de réactivité annoncé car ce mécanisme d'addition-fragmentation ne peut pas être pertinent si la propagation des monomères est minime.

◆ D'autre part, à cause de leur faibles propriétés mécaniques, les CKA sont surtout utilisés en copolymérisation avec des monomères vinyliques [1]. Néanmoins, là aussi la possibilité qu'offre actuellement cette stratégie est limitée car les CKA sont en général peu insérés dans le copolymère. Le seul exemple de copolymérisation statistique a été récemment reporté entre le monomère **C7** et l'acétate de vinyle [2, 3].

Ce résultat est cependant surprenant car à cause de la forte nucléophilie de la fonction méthylène des CKA, on s'attend à ce que ceux-ci soient plus facilement intégrés dans le copolymère suite à l'addition de radicaux

électrophiles comme le **EEst[•]** issu de l'acrylate de méthyle plutôt que des radicaux nucléophiles **EAc[•]** issu de l'acétate de vinyle (Figure 2).

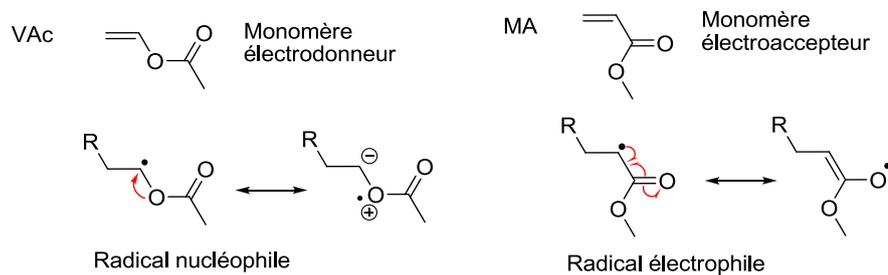


Figure 2: Structure et philicité des monomères acétate de vinyle (VAc) et acrylate de méthyle (MA) ainsi que de leur radical correspondant (EAc[•] et EEst[•])

Ainsi, afin de comprendre cette réactivité particulièrement intrigante des CKA, nous nous sommes d'abord intéressés de manière théorique à l'étude de la copolymérisation avec des monomères vinyliques puis avons réalisé des copolymérisations permettant une bonne insertion des CKA dans le copolymère.

II. HOMOPOLYMERISATION DES CKA

II.1. PRECISIONS BIBLIOGRAPHIQUES

Il existe extrêmement peu de données concernant les différents coefficients de vitesse durant la polymérisation des CKA. En général, les informations présentées dans les publications des années 1980 sont uniquement des rendements massiques de polymérisation basés sur la pesée des polymères précipités après 24 ou 48h de polymérisation [4-6]. De la même manière, les polymères obtenus sont régulièrement dit "de haute masse molaire", mais seules des mesures de viscosité viennent appuyer cela.

Par la suite, diverses publications ont montré l'obtention de masses molaires ne dépassant jamais les 10^4g.mol^{-1} d'après des calibrations relatives au polystyrène. Dans ce sens, Jin indique que le monomère **C7** peut donner lieu à des polymères de $40\,000 \text{g.mol}^{-1}$ dans les conditions les plus favorables (2% mol. AIBN, 50°C , 48h) [7].

Par ailleurs, les quelques monomères CKA régulièrement utilisés pour leur ouverture de cycle totale ont des radicaux propageants qui sont soit de type alkyle, soit de type aromatique (Figure 3). Dans le cas des monomères **C7** et **C8O**, les radicaux propageants sont de type alkyle. Ces radicaux sont connus pour leur extrême réactivité et leur facilité à réaliser des réactions secondaires de transferts et de terminaisons.

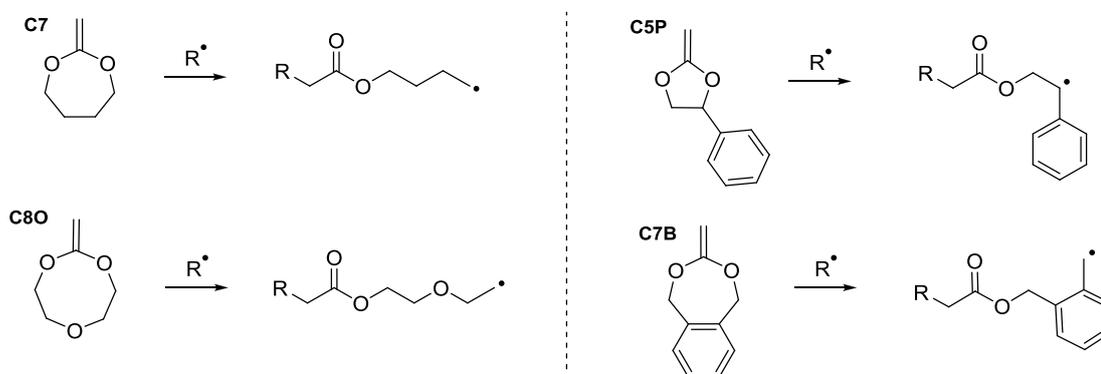


Figure 3: Structure des radicaux propageants des monomères CKA couramment utilisés

Ainsi, Jin et Gonsalves [8] ont montré que durant la polymérisation par ouverture de cycle du monomère **C7**, des réactions intra-moléculaires de transferts d'hydrogènes 1,4- et 1,7- ont lieu en grande quantité, donnant des polymères branchés (Figure 4). Ce résultat a par la suite été confirmé par d'autres auteurs [9]. A propos de la polymérisation du monomère **C8O**, la forte dispersité des masses molaires s'explique probablement par l'oxygène supplémentaire qui engendre la présence de quatre hydrogènes activés susceptibles de subir également des réactions d'arrachement d'hydrogène [10].

Ces résultats ont par la suite été confirmés de manière plus précise par l'équipe de Davis en 1999 [11]: En réalisant une étude grâce à la technique de polymérisation par laser pulsé (PLP), ils se confrontent à la faible réactivité du monomère **C7** dont ils observent la difficulté d'amorçage et les réactions de transfert. Ils donnent

une évaluation de la constante de transfert au monomère : $k_{tr,mono}=0,1-0,7 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$. Cette valeur est approximative car les réactions de transfert au polymère sont très importantes. Les auteurs estiment la présence d'un point de branchement toutes les 25 unités. Ainsi, d'après l'équation de Mayo simplifiée, les masses molaires de ce polymère ne devraient théoriquement pas dépasser les $20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ [11].

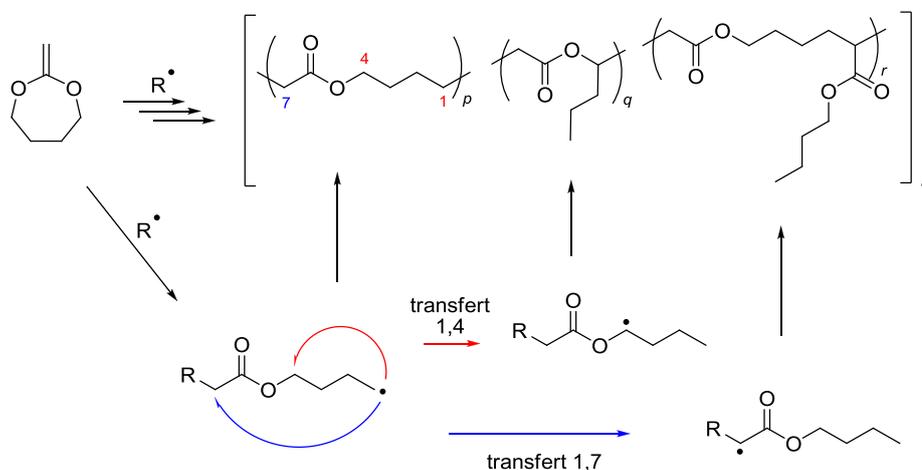


Figure 4: Réactions de transfert 1,4- et 1,7- durant la polymérisation du monomère C7

Par ailleurs, l'équipe de Davis et Coote estime également une vitesse de propagation (comprenant la fragmentation du cycle) du monomère **C7**, à 40°C $k_{pC7} \approx 40 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$ [11]. Cette valeur est clairement faible au regard des constantes de propagation du styrène et du MMA à cette même température ($k_{pSTY}=170$ [12] et $k_{p,MMA}=522 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$ [13]). Cette valeur k_{pC7} est également assez incertaine car elle est issue d'une étude en copolymérisation avec le MMA, pas entièrement rationalisée. Dans une autre publication [14], la même équipe utilise la valeur de $k_{pC7, 40^\circ\text{C}} \approx 45 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$, néanmoins c'est la première véritable avancée sur la cinétique de polymérisation des CKA par R-ROP.

Concernant les monomères **C7B** et **C5P** propageants par des radicaux benzyle et styryle, il semble que les masses molaires atteignables soient moins élevées, au maximum de l'ordre de $10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ [15, 16]. De plus, les rendements massiques et les conversions sont plus faibles. En effet, l'homopolymérisation du monomère **C5P** à 70°C et 120°C pendant plus de 40h ne permet d'obtenir respectivement que 12 et 38% de rendement massique [6]. Ceci a également été montré grâce à une cinétique de polymérisation de ce même monomère, réalisée à 120°C avec 2% de DTBP : on observe une vitesse de polymérisation lente puisqu'au bout de 12h de polymérisation, la conversion n'atteint pas 15% [16].

La problématique concernant les branchements a également pu être observée avec le monomère **C7B**, bien qu'il possède un radical plus stabilisé par le cycle aromatique [17].

II.2. ETUDE EXPERIMENTALE

Nous nous sommes intéressés à la polymérisation de trois monomères comportants des cycles à 7 chaînons afin de garantir une totale ouverture de cycle mais présentant des radicaux propageants après ouverture plus ou moins stabilisés : un radical alkyle primaire pour le monomère **C7**, et des radicaux stabilisés par résonance - un radical benzyle primaire (**C7B**) et un radical styryle secondaire encombré (**C7B2**)(Figure 5).

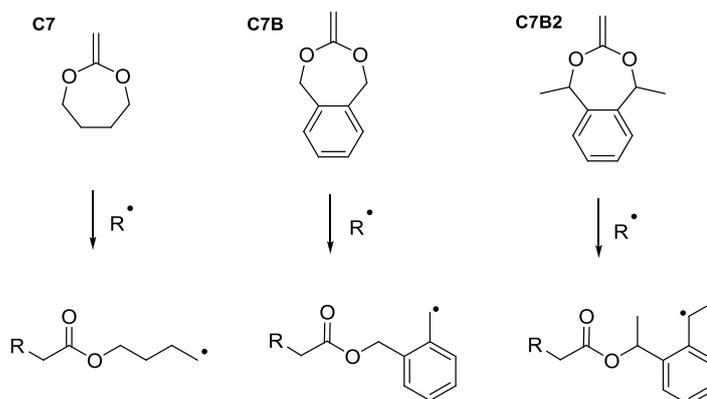


Figure 5: Structure de différents monomères et de leur radicaux propageants étudiés dans cette partie

II.2.1. POLYMERISATION DES MONOMERES **C7** ET **C7B**

Plusieurs polymérisations ont été réalisées à différentes températures grâce à l'utilisation d'amorceurs adaptés: à 70°C avec de l'AIBN et à 120°C avec du DTBP ainsi que du VAm-111, un amorceur azoïque adapté aux hautes températures. Le résumé des différentes expériences en masse est reporté dans le Tableau 1. En suivant par RMN ¹H tout au long de la polymérisation la disparition des pics caractéristiques des monomères et l'apparition des pics de polymères (voir partie expérimentale), nous avons pu tracer la consommation du monomère en fonction du temps (Figure 6).

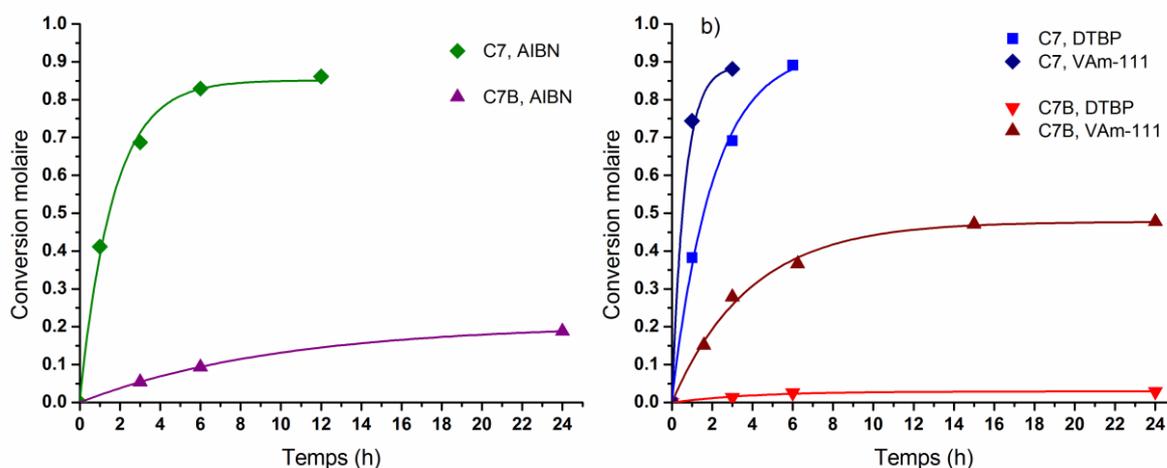
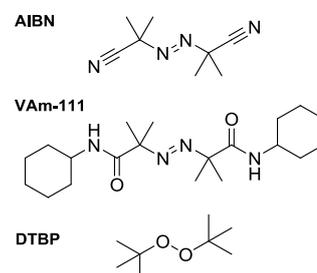


Figure 6: Profils cinétiques des polymérisations de **C7** (◆◆◆) et **C7B** (▲▲▲) à 70 (a) et à 120°C (b) ($[CKA]_0 : [Amorceur]_0 = 100:3$)

Tableau 1: Polymérisations des monomères C7 et C7B2, en masse ([CKA]₀ : [Amorceur]₀ = 100:3)

Monomère	Amorceur	Température (°C)	Temps (h)	Conversion	M _n (g.mol ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹)	Đ
C7	AIBN	70	1	0,41	7300	21400	2,9
		70	3	0,69	8800	55600	6,3
		70	6	0,83	10300	118100	11,4
		70	12	0,86	8900 ^a	197700	22,2
		50	24	0,55	8400	35200	4,2
	DTBP	120	1	0,38	6600	17500	2,6
		120	3	0,69	8700	31300	3,6
		120	6	0,89	10800	55200	5,1
		150	1	0,97	9400	186700	19,8
		120	3	0,88	10400	42400	4,0
C7B	AIBN	70	3	0,055	1000	1300	1,3
		70	6	0,094	1500	2900	1,9
		70	24	0,188	2000	3700	3,4
	DTBP	120	3	0,013	-	-	-
		120	6	0,026	-	-	-
		120	24	0,029	-	-	-
		150	1	-	800	1100	1,4
	VAm-111	120	1,5	0,15	3500	6000	1,7
		120	3	0,28	3100	5800	1,8
		120	6	0,37	3400	6700	1,9
120		15	0,47	3600	8100	2,2	
120		24	0,48	3700	7700	2,1	

a : partiellement insoluble

◆ A 70°C, on observe une très nette différence entre les deux monomères : le monomère **C7** polymérise relativement facilement pour obtenir un plateau de conversion à 85% au bout d'environ 12h. En revanche, le monomère **C7B** est très faiblement polymérisé puisqu'au bout de 24h de polymérisation, à peine 20% du monomère est converti.

◆ La polymérisation à 120°C avec les deux amorceurs DTBP ou VAm-111 met en exergue plusieurs points :

Tout d'abord, on retrouve une bonne réactivité du monomère **C7**. En effet, la conversion de celui-ci s'approche des 90% en 3-6h. L'écart de vitesse de polymérisation selon l'amorceur utilisé est dû au flux de radicaux plus important avec le VAm-111 comparé au DTBP à cette température (respectivement $T_{(t_{1/2}=10h)}=111$ et 129°C).

D'autre part, la réactivité du **C7B** est là aussi plus faible que pour le **C7**. Etrangement, le monomère **C7B** ne semble pas polymériser en présence de DTBP à relativement haute température alors que cela est possible en présence d'AIBN et de VAm-111. Ainsi, il semblerait que les radicaux alcoyle ne permettent pas un amorçage efficace du **C7B**. Ce résultat est cependant en contradiction avec les travaux menés au chapitre II qui montre la possibilité de polymériser des CKA grâce aux peroxydes.

Les radicaux alcoyle issus de la décomposition des peroxydes sont connus pour causer des réactions d'arrachement d'hydrogène. Cette particularité est largement utilisée dans l'industrie pour de nombreuses applications [18-20]. Dans le cas du monomère **C7B**, les réactions secondaires d'arrachement d'hydrogène pourraient prendre le dessus par rapport à l'amorçage puisque le monomère comme le polymère présentent des sites de choix pour l'attaque des radicaux alcoyle. En effet, la Figure 7 démontre la forte stabilité des radicaux formés par arrachement d'hydrogène en alpha des cycles aromatiques comme l'éthylbenzène en est l'exemple classique [21]. Il en résulte probablement une très faible efficacité des peroxydes pour amorcer la polymérisation du **C7B**.

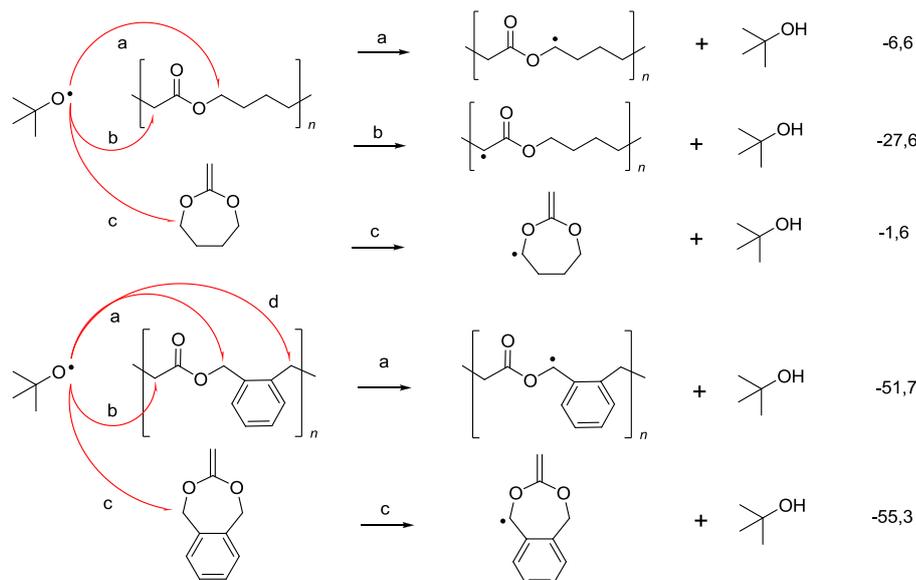


Figure 7: Possibilités d'arrachement d'hydrogène par le radical *t*BuO•, et enthalpies de stabilisation (kJ.mol⁻¹) calculés au niveau B3LYP/6-31G(d)

Afin de limiter ces réactions d'arrachement d'atome d'hydrogène, nous avons opté pour l'utilisation du VAm-111, et qui se dissocie pour former des radicaux cyanoalkyle moins sujets à l'arrachement d'hydrogène [22]. De cette manière, on optimise l'efficacité d'amorçage pour évaluer la réactivité du monomère **C7B**. Dans ces conditions, la polymérisation du **C7B** est nettement plus efficace puisqu'elle s'arrête à environ 50% de conversion, et ce en une quinzaine d'heures (Figure 6).

◆ Concernant les masses molaires obtenues, on observe là aussi une très nette différence de résultats entre les monomères **C7** et **C7B**. En effet, que ce soit à 70 ou 120°C, les masses obtenues par polymérisation du monomère **C7** sont bien plus élevées que celles du **C7B** (Tableau 1). Les M_n sont de l'ordre de 9000-10000 g.mol⁻¹ pour le poly(**C7**) tandis qu'elles sont autour de 1500-3500 g.mol⁻¹ pour le poly(**C7B**).

On remarque également une autre différence de comportement : dans le cas du monomère **C7**, la dispersité augmente de manière impressionnante avec la conversion et monte jusqu'à 20. De cette manière, pour les hautes conversions, les masses molaires en nombre M_n sont uniquement de 10 000 g.mol⁻¹ mais les M_w

s'approchent de $200\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ceci s'observe très nettement sur les chromatogrammes de la Figure 8 présentant un fort épaulement autour de $10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

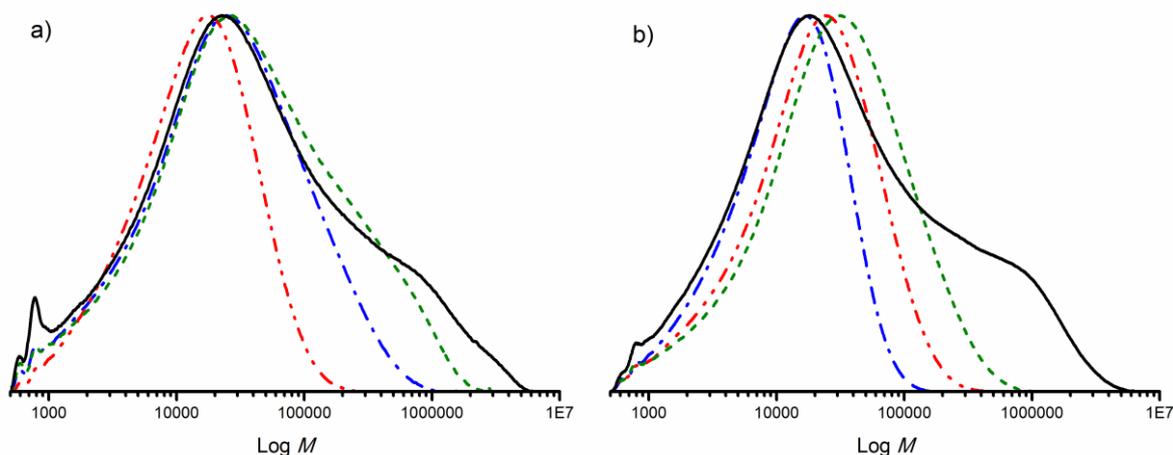


Figure 8: Chromatogrammes SEC des polymérisations de C7 à 70°C (a) pour des conversions de 0,41 (---), 0,69 (---), 0,83 (---) et 0,86 (---); et 120°C (b) 0,38 (---), 0,69 (---), 0,89 (---) et à 150°C (b) 0,97 (---)

D'autre part, comme le proposent Jin et Goncalvez [8], l'estimation du taux de branchement a pu être réalisé par RMN ^1H . En réalisant cela aux différentes conversions (Figure 9), il en ressort que la quantité de branchement n'est pas constante tout au long de la polymérisation mais augmente avec la conversion. Ainsi, puisque l'augmentation de la concentration en polymère dans le milieu favorise la création de branchements ; ceux-ci ne seraient pas de type intramoléculaires comme le proposaient les auteurs précédemment cités mais plutôt de type intermoléculaire comme nous l'avons décrit dans le chapitre II.

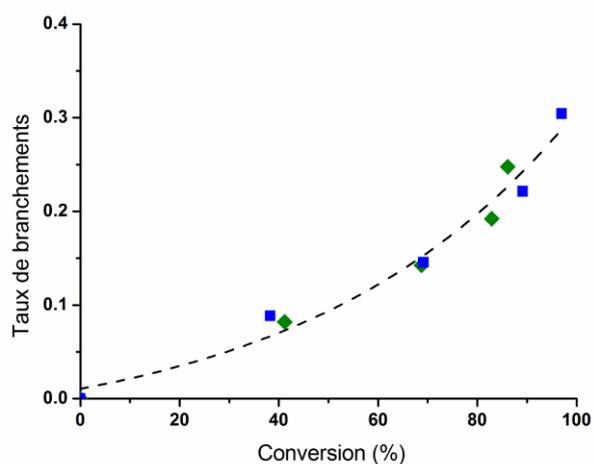


Figure 9: Evolution du taux de branchement avec la conversion du monomère C7 polymérisé à 70°C (◆) et 120°C (■); $[[\text{CKA}]_0 : [\text{Amorceur}]_0 = 100:3]$

Au contraire, durant la polymérisation du **C7B**, les masses obtenues présentent peu de changement de la dispersité. Ceci peut être attendu puisque le radical propageant benzyle est plus stabilisé que le radical alkyle, et donc a priori moins propice à engendrer des réactions secondaires. Néanmoins, comme nous venons de le voir, les possibilités de transfert au polymère sont plus importantes (Figure 7). Ainsi, nous pensons que la dispersité augmente peu car la polymérisation du monomère **C7B** n'est pas possible à haute conversion et de ce fait les conditions favorables au branchement n'ont probablement pas été réunies.

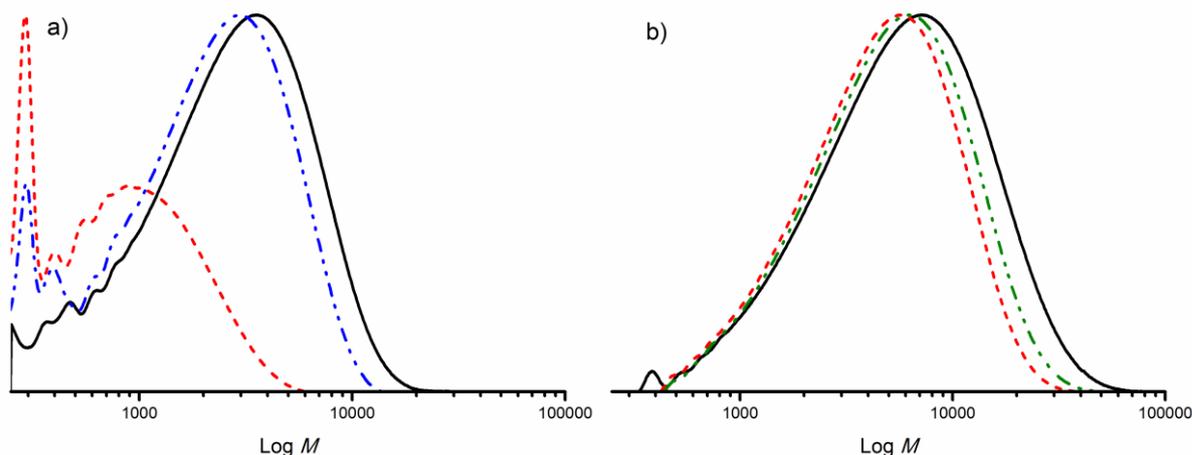


Figure 10: Chromatogrammes SEC des polymérisations de C7B à 70°C (a) pour des conversions de 0,05 (---), 0,10 (---) et 0,19 (—); et 120°C (b) 0,28 (---), 0,37 (---) et 0,48 (—)

◆ Des tests de polymérisation du **C7** en solution dans le chlorobenzène et la pyridine ont mis en évidence les inconvénients de polymériser les CKA en milieu dilué (Tableau 2). En effet, plus la dilution est forte, plus les masses molaires sont réduites par rapport à la polymérisation en masse, et les conversions plafonnent également à des valeurs bien plus basses. L'effet observé est comparable dans le chloroforme et la pyridine, avec toutefois des résultats légèrement plus intéressants (plus hautes masses et conversions atteintes) dans le chlorobenzène, probablement à cause d'une concentration molaire un peu plus élevée.

Tableau 2: Polymérisations du monomère C7 en solution ($[C7]_0 : [Amorceur]_0 = 100:3$)

Solvant	Rapport massique Solvant/C7	$[CKA]^a$ (mol.L ⁻¹)	Amorceur	Température (°C)	Temps (h)	Conversion	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D}
ChloroBz	0,25	7,0	AIBN	70	24	0,60	4800	31500	6,6
	0,5	5,9	AIBN	70	12	0,35	3100	7600	2,4
	0,25	7,0	DTBP	120	24	0,87	8000	72400	9
Pyridine	0,25	6,8	AIBN	70	24	0,51	3900	12900	3,3
	0,5	5,7	AIBN	70	24	0,31	2400	5000	2
	0,25	6,8	DTBP	120	24	0,41	4200	11000	2,6

a : calcul basé sur une concentration molaire théorique de C7 à 8,5mol/L en masse

Ainsi, pour certains monomères qui ne polymériseraient pas facilement par ouverture de cycle, la dilution pourrait certes favoriser sensiblement le mécanisme de fragmentation (cf chapitre II), mais dans le même temps freinerait largement la propagation. L'ensemble des résultats que nous avons obtenu confirme donc la nécessité de polymériser ces monomères en masse.

II.2.2. COPOLYMERISATION DES MONOMERES C7B ET C7

En copolymérisation entre les monomères **C7** et **C7B** (ratio molaire 1 : 1), la faible réactivité du **C7B** prend le dessus sur la vitesse de polymérisation globale comme on peut le voir sur les courbes à 70°C et 120°C de la Figure 11. La conversion des deux monomères est identique aux deux températures (courbes verte et bleu

confondues). Cela nous permet donc de confirmer que la réactivité de la double liaison des monomères à 7 chaînons est identique mais c'est bien la nature du radical propageant de type benzyle ou alkyle qui fait la différence de comportement observé jusqu'alors.

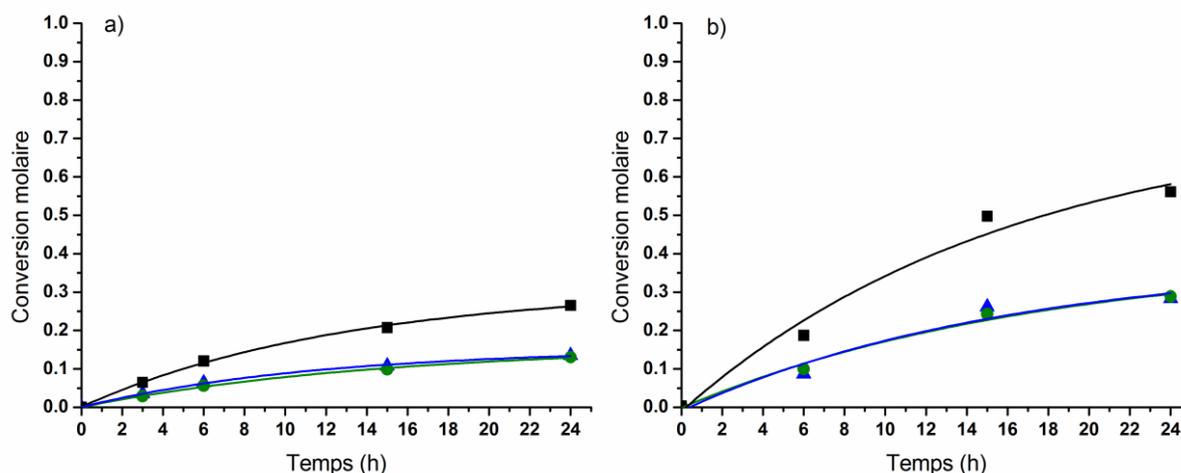


Figure 11: Profils cinétiques de copolymérisation du C7 (▲) et du C7B (●) à 70°C (a) et 120°C (b); conversion cumulée (■);
 ([C7]₀ : [C7B]₀ : [Amorceur]₀ = 50:50:3)

Les résultats de masses molaires obtenues en copolymérisation sont intrigants. En effet, pour les deux températures de 70 et 120°C, les masses obtenues sont plus faibles que pour l'homopolymérisation séparée de chacun des monomères. Les M_n obtenues précédemment autour des 9000 et 2000 g.mol⁻¹ pour respectivement le **C7** et le **C7B** à 70°C ne sont plus que de 1000 g.mol⁻¹ en copolymérisation. De même à 120°C, les valeurs de M_n qui étaient de 10 000 et 3500 g.mol⁻¹ ne dépassent pas 1500 g.mol⁻¹ en copolymérisation (Tableau 3 et Figure 12).

Tableau 3: Copolymérisations des monomères C7 et C7B en masse ([C7]₀ : [C7B]₀ : [Amorceur]₀ = 50:50:3)

Amorceur	Température (°C)	Temps (h)	Conversion	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D}
AIBN	70	3	0,06	700	1200	1,6
		6	0,12	800	1200	1,6
		15	0,21	900	1400	1,5
		24	0,27	1000	1500	1,5
DTBP	120	6	0,19	1100	1900	1,8
		15	0,50	1500	3600	2,2
		24	0,56	1600	3400	2,2
		150	1	0,41	1400	2800

On peut supposer qu'à la faible réactivité des radicaux benzyle s'ajoute la forte tendance au transfert des radicaux alkyle. Nous avons vu précédemment que le monomère ainsi que les unités polymères de **C7B** présentent des sites de choix pour l'arrachement d'atomes d'hydrogène. De la sorte, les radicaux propageants

issus de l'ouverture du monomère **C7** ont plus forte tendance à transférer le radical sur un site stabilisant plutôt qu'à additionner. Les radicaux de type aromatique secondaires alors formés sont d'autant moins réactifs, freinant la cinétique de polymérisation et empêchant l'obtention de hautes masses molaires.

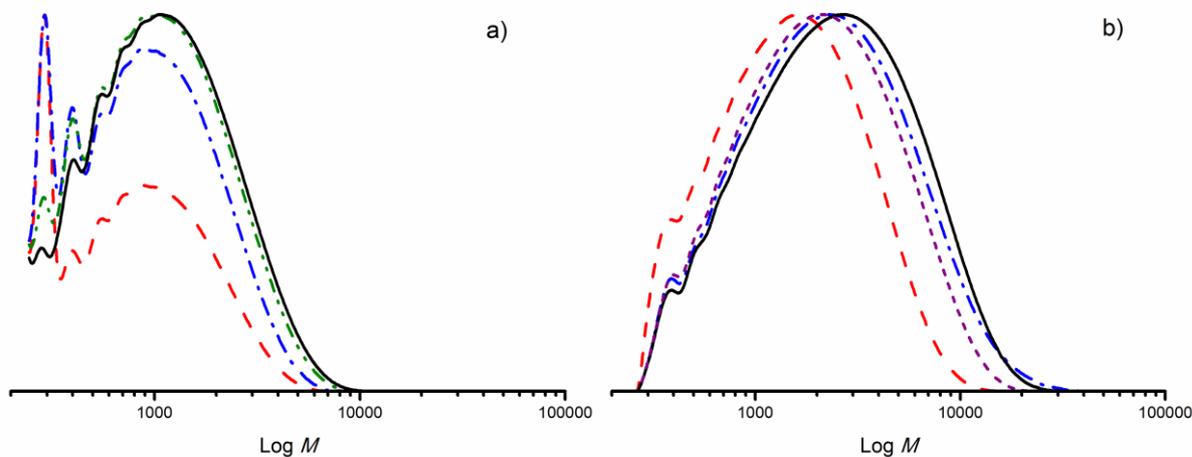


Figure 12: Chromatogrammes SEC des copolymérisations C7-C7B à 70°C (a) à des conversions de 0,06 (---), 0,12 (- · - ·), 0,21 (- · · ·) et 0,27 (—) et 120°C (b) à des conversions de 0,19 (---), 0,41 (---), 0,50 (- · - ·) et 0,56 (—)

II.2.3. POLYMERISATION DU MONOMERE **C7B2**

Contrairement aux autres monomères présentés dans ce travail, ce monomère n'a jamais été préparé jusqu'alors. Sa synthèse est réalisée en trois étapes comme indiquée sur la Figure 13. Le 1,2-bis(1-hydroxyéthyl)benzène (**2**) est obtenu par addition de MeLi sur le o-phtalaldéhyde (**1**) comme cela est décrit dans la littérature [23]. Les autres étapes sont classiques à ceci près que seulement les isomères **2 (S,S);(R,R)** cyclisent aisément pour former le (R*,R*)-4,7-diméthyl-5,6-Benzo-2-(Chlorométhyl)-1,3-dioxepane (**3**) puis le (R*,R*)-4,7-diméthyl-5,6-Benzo-2-(méthylène)-1,3-dioxepane (**C7B2**) sous forme d'un liquide.

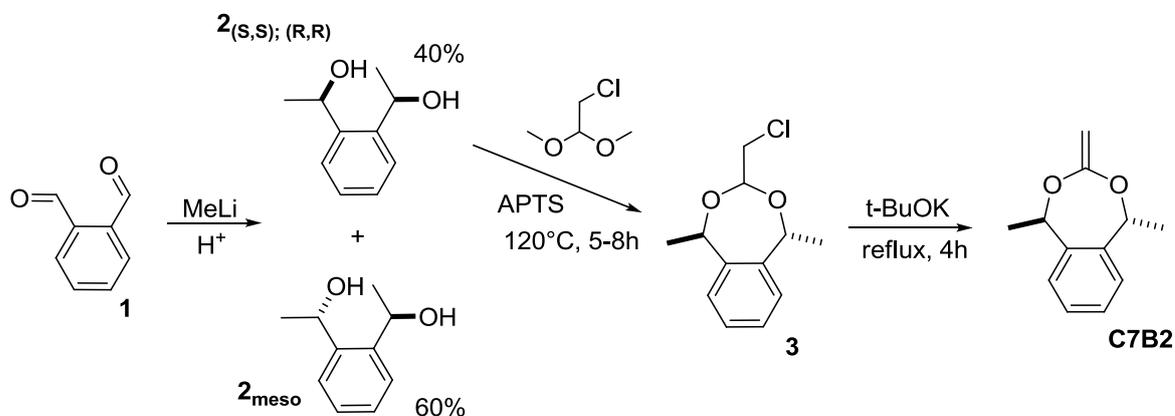
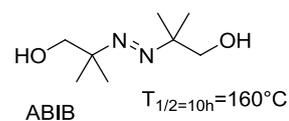


Figure 13: Synthèse du monomère C7B2

◆ Malheureusement, les tests de polymérisation du monomère **C7B2** n'ont donné lieu à quasiment aucune consommation du monomère visible par RMN. Quelques changements sont observables dans la ligne de base mais le monomère est toujours présent après 72h en présence d'amorceurs radicalaires aux températures de 70 et 120°C (Figure 16a). L'utilisation de l'amorceur azoïque VAm-111 n'a pas permis d'améliorer la réaction.

En analysant de manière approfondie les chromatogrammes SEC (Figure 14a), il est néanmoins possible d'observer des faibles masses molaires entre 1000-4000 g.mol⁻¹. Il semble donc que le monomère **C7B2** polymérise mais extrêmement difficilement.

◆ Afin de forcer la réaction de polymérisation, un amorçage à plus haute température a été tenté. Pour minimiser les réactions potentielles d'arrachement d'hydrogène, encore plus favorables pour ce monomère, nous avons préféré un amorceur azoïque plutôt qu'un peroxyde. Ainsi, nous avons choisi l'azobisisobutanol (ABIB) dont le temps de demi-vie à 160°C et de 10h [24].



Pour éviter une éventuelle polymérisation cationique initiée par la présence des alcools de l'ABIB ou de produits secondaires toujours présents dans le produit, 5% massiques de pyridine ont également été ajoutés au milieu de polymérisation.

Dans ces conditions à 160°C, un polymère a pu être obtenu, avec des masses molaires autour de 10000 g.mol⁻¹ (Figure 14). De manière surprenante, alors que le monomère n'est quasiment pas polymérisé à 120°C, sa consommation est quasiment totale après 30h de polymérisation à 160°C (Figure 16).

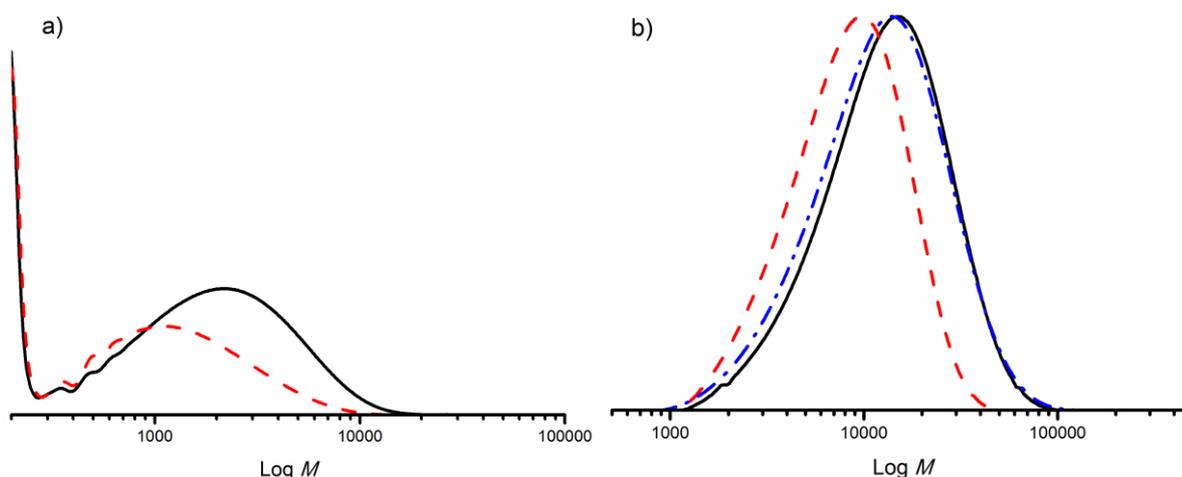


Figure 14: Chromatogrammes SEC de polymérisation de C7B2 ; amorcés par le VAm-111 à 120-150°C (a) à des conversions inférieures à 10% (---) et (—) ou au ABIB à 160°C (b) à des conversions de 0,41 (---), 0,73 (-·-·-) et 0,89 (—)

◆ Après précipitation du polymère dans le pentane, sa caractérisation grâce à la RMN ¹H et ¹³C a été réalisée (Figure 15). Celle-ci est difficile car il y a de nombreux pics dont certains n'ont pu être identifiés. Néanmoins, l'observation des spectres RMN ¹³C ainsi que des RMN 2D permet de démontrer la synthèse de polyester. En effet, les différents pics de polyester présents entre 168 et 176ppm et l'absence de pics d'acétal

autour de 100ppm démontrent l'ouverture de cycle complète de ce monomère. La complexité des spectres RMN est probablement due aux différentes conformations que peuvent prendre les méthyles le long de la chaîne mais il n'est pas à exclure la présence de nombreuses réactions secondaires tout à fait possibles compte tenu de la température élevée de polymérisation. Nous n'avons pas poussé plus loin l'analyse puisque la démonstration est déjà faite que ce monomère présente une réactivité quasi-nulle dans des conditions classiques de polymérisation radicalaire (70-120°C).

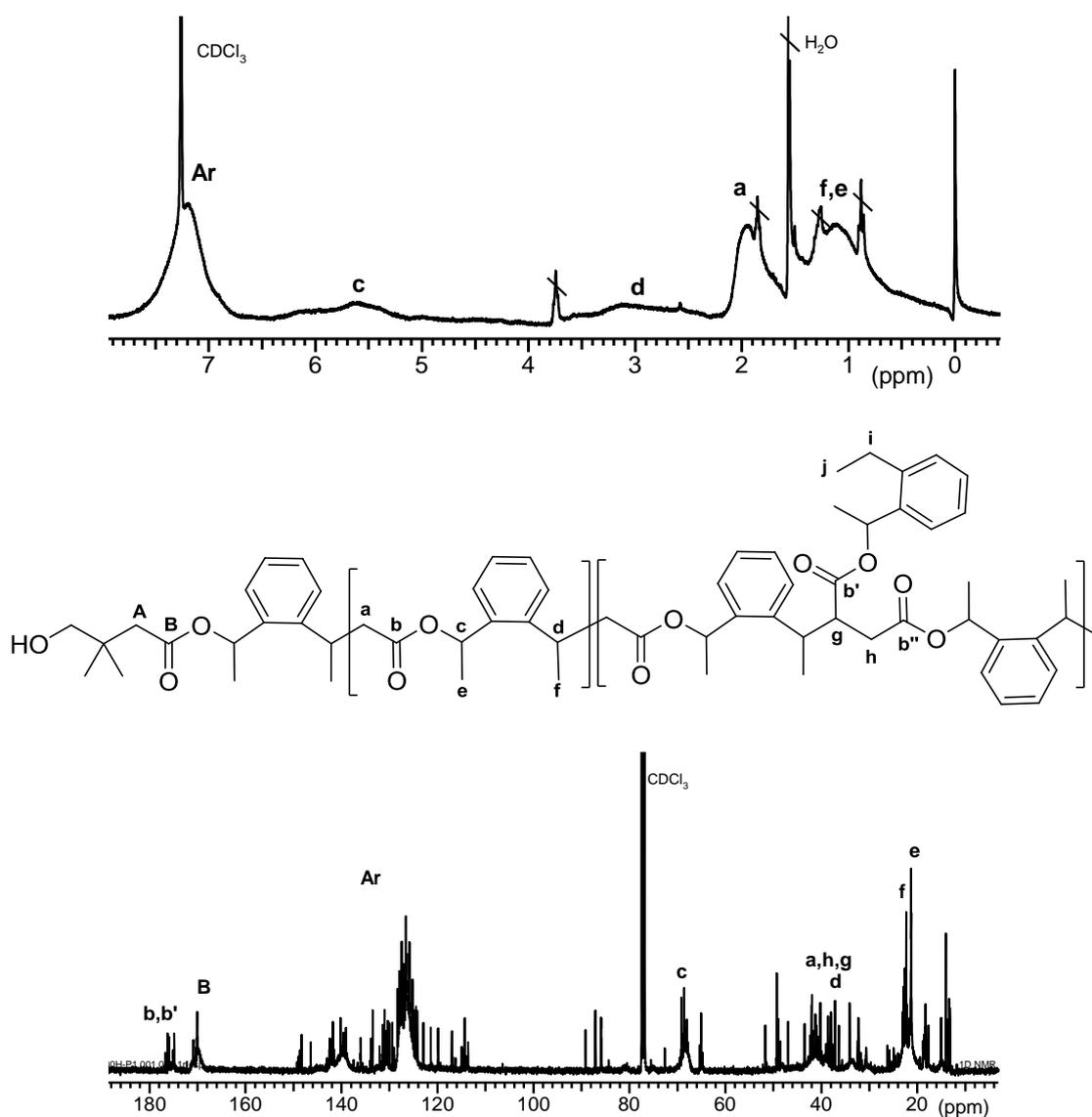


Figure 15: Structure du polymère de C7B2 et spectre RMN ¹H et RMN ¹³C

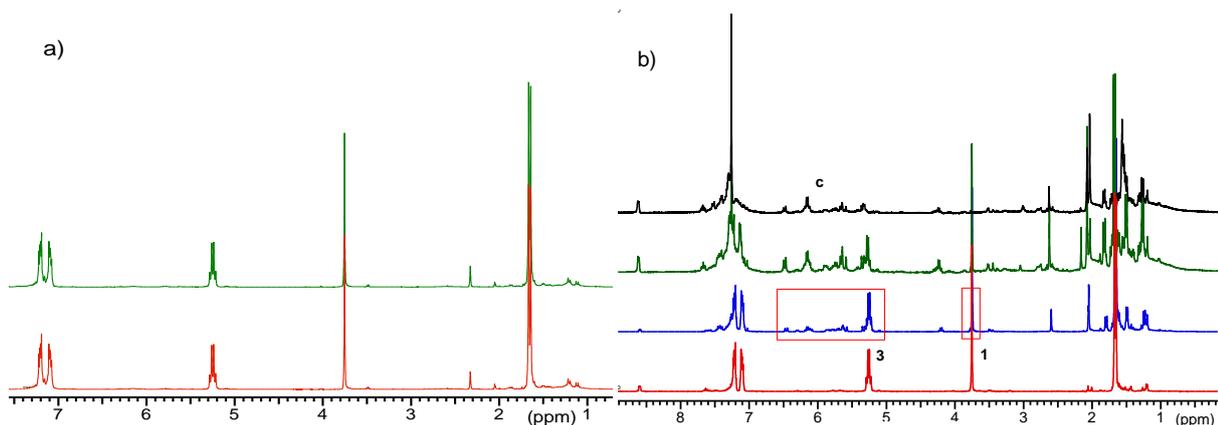


Figure 16: Evolution des spectres RMN des prélèvements bruts des réactions à 120°C amorcé au VAm-111 (a) et avec l'ABIB à 160°C (b)

En se basant sur la diminution des pics vinyliques du monomère et de l'apparition des pics caractéristiques de l'enchaînement (c) $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-Ar}$ (Figure 16 et Figure 15), une estimation de la conversion du monomère a pu être établie pour différents temps de polymérisation (Figure 17). Cette conversion est curieusement très forte pour ce monomère jusqu'ici peu réactif. La possibilité qu'une partie du monomère soit consommée par diverses réactions secondaires sans pour autant être polymérisée n'est pas à exclure car un bilan massique n'a pu être réalisé.

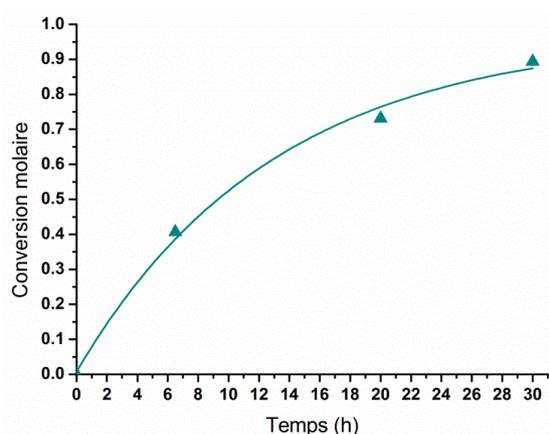


Figure 17: Profil cinétique de consommation du monomère C7B2 à 160°C en présence d'ABIB ($[\text{C7B2}]_0 : [\text{Amorceur}]_0 = 100:3$)

Toutefois, il est clair que l'augmentation de la température est extrêmement efficace pour améliorer la propagation de ce monomère puisque les masses molaires obtenues autour de $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont suffisamment élevées pour en être la preuve. Ce résultat particulièrement intéressant nécessiterait d'être approfondi mais n'a pu l'être par manque de monomère.

Tableau 4: Polymérisations du monomère C7B2 en masse ($[\text{C7B2}]_0 : [\text{Amorceur}]_0 = 100:3$)

Amorceur	Température (°C)	Temps (h)	Conversion	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\mathcal{D}
AIBN	70	72	<0,1	1200	1500	1,2
DTBP	120	72	<0,1	3700	6300	1,7
VAm-111	120	24	<0,1	1600	2700	1,7
	150	1h	<0,1	1100	1700	1,6
ABIB	160	6h	0,41	6400	9900	1,5
	160	20h	0,73	9500	16000	1,7
	160	30h	0,89	8700	15500	1,8

II.3. MODELISATION CINETIQUE

Afin de rationaliser les écarts de réactivité observés entre les monomères étudiés, nous nous sommes intéressés au calcul de leur vitesse de propagation par la modélisation de différentes réactions d'additions modèles par les méthodes DFT de manière similaire au chapitre II.

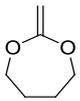
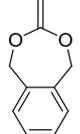
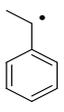
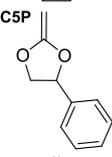
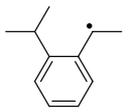
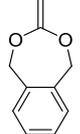
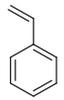
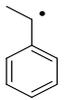
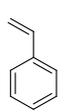
◆ Pour atteindre cet objectif, les valeurs d'enthalpies d'activation et d'enthalpies de réaction présentées dans le chapitre 2 sont reprises ici pour les additions du radical éthyle sur le monomère **C7** et du radical benzyle sur le monomère **C7B**. Nous avons également calculé l'addition d'un radical 2-isopropylstyryle sur le monomère **C7B** pour modéliser la propagation du monomère **C7B2**. D'autre part, l'addition du radical styryle sur le monomère **C5P** ainsi que l'addition des radicaux éthyle et styryle sur le styrène ont été rajoutés comme éléments de comparaison (Tableau 5).

Lorsque des réactions d'addition de molécules simples sont simulées par calcul quantique pour modéliser des constantes de propagation, les énergies d'activation obtenues sont souvent plus faibles que la réalité. De plus, les facteurs de fréquence A recommandés [25] sont supérieurs d'un ordre de grandeur aux facteurs véritables de propagation. Ainsi, les constantes de vitesses obtenues sont surestimées par rapport à l'expérience [26]. Néanmoins, l'utilisation de la fonctionnelle B3LYP au niveau 6-31G(d) permet d'obtenir des valeurs d'énergies d'activation plus élevées que l'expérience par la plus forte stabilisation des espèces non excitées. De la sorte, les effets se compensent et les valeurs obtenues sont régulièrement assez proches de l'expérience [27].

La valeur d'enthalpie d'activation obtenue par le calcul pour l'addition du radical styryle sur le styrène ($\Delta H^\ddagger=35,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est quand même fortement surestimée puisque l'énergie d'activation correspondante ($E_a=41,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est bien plus élevée que la valeur expérimentale d'énergie d'activation de propagation ($32,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [26]. Ainsi, les autres valeurs de k_p proposées sont probablement aussi sous-estimées, dès lors que les radicaux additionnant sont stabilisés. Néanmoins, il ne s'agit pas ici d'obtenir des valeurs absolues mais de dégager des tendances en comparant de manière relative les différents systèmes.

Dans le Tableau 5, on observe clairement que l'addition des radicaux sur les CKA est bien plus difficile en comparaison avec le styrène. Les enthalpies d'activation sont plus élevées d'environ 12 kJ.mol^{-1} et les constantes de propagations calculées sont réduites jusqu'à deux ordres de grandeurs. On constate logiquement une forte augmentation des énergies d'activation lors de l'utilisation de radicaux plus stabilisés (13 kJ.mol^{-1} supplémentaires entre l'addition d'un radical éthyle à benzyle), ou plus encombrés. Ainsi, les constantes de propagation correspondant aux monomères **C5P** et **C7B2** s'en trouvent extrêmement réduites (de l'ordre de 10^0 à 120°C), ce qui est en bon accord avec la difficulté observée à polymériser le **C7B2**. La différence de 2 kJ.mol^{-1} entre les enthalpies d'activation de propagation de **C5P** et **C7B2** est due à un encombrement stérique du radical supérieur dans le second cas.

Tableau 5: Calculs B3LYP/6-31G(d) de différentes additions modèles représentative de la propagation

Radical	Monomère	ΔH^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)	ΔHr (kJ.mol ⁻¹)	Log A	k_p 70°C (L.mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_p 120°C (L.mol ⁻¹ s ⁻¹)
		27,89	-97,15	8,5	2,43.10 ³	8,43.10 ³
		41,25	-42,58	8,5	2,25.10 ¹	1,42.10 ²
		48,75	-26,37	8	5,14.10 ⁻¹	4,51
		50,52	-22,37	8	2,76.10 ⁻¹	2,63
		15,77	-128,02	8,5	5,38.10 ⁴	1,09.10 ⁵
		35,32	-60,80	8	5,69.10 ¹	2,75.10 ²

♦ Afin de vérifier que ces calculs permettent une évaluation réaliste de la réactivité des CKA, nous avons confronté ces résultats avec l'expérience grâce à un modèle cinétique PREDICI, en introduisant les valeurs de k_p calculées (Figure 18). Les coefficients cinétiques concernant les réactions d'amorçage et de terminaison sont extraits de la littérature.

Les hypothèses introduites sont les suivantes : la valeur de k_p , l'efficacité de l'amorceur f et les valeurs de k_t (majoritairement fonction de la diffusion) sont constantes avec la conversion puisque le milieu de polymérisation est fluide.

Pour l'AIBN, la valeur de k_d utilisée est issue du "Polymer Handbook" [28]. En revanche, la dissociation du VAm-111 n'est pas très décrite. Les seules informations disponibles viennent du fabricant Wako [29] qui indique une énergie d'activation de dissociation égale à 132 kJ.mol⁻¹, ainsi que la température permettant un temps de demi-vie de 10h : 111°C dans l'éthylbenzène. Selon que l'on extrapole d'après le temps de demi-vie ou d'après l'énergie d'activation (avec le coefficient A fixé à 10¹³ s⁻¹ comme cela est recommandé), on obtient une constante de vitesse de dissociation à 120°C qui seraient soit de 5.10⁻⁵ s⁻¹ soit de 3.10⁻⁴ s⁻¹. Ainsi nous avons choisi d'utiliser une valeur intermédiaire de 1.10⁻⁴ s⁻¹.

Puisque les valeurs d'efficacité de l'amorçage f varient généralement entre 0,3 et 0,8 [30] nous avons utilisé une valeur d'efficacité moyenne de 0,5 pour les deux amorceurs, ce qui correspond également à la valeur moyenne pour l'AIBN à 70°C dans du styrène en masse [31]. Ainsi, pour une quantité d'amorceur à 3% molaire

par rapport au monomère et en prenant en compte l'efficacité, la concentration en amorceur introduite dans le modèle est de $0,115 \text{ mol.L}^{-1}$.

La valeur des constantes de terminaisons k_t utilisées correspond à l'éthylène pour les radicaux alkyle ($1.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$) et au styrène pour les radicaux styryle ($1.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$) [32]. Pour le radical benzyle, une valeur intermédiaire de $4.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$ a été utilisée. La valeur de k_{dim} fixée à $2.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$ est elle aussi classique [33].

De plus, n'ayant aucune donnée concernant l'addition k_{add} des radicaux primaires issus de la dissociation des amorceurs, les valeurs utilisées proviennent également de calculs B3LYP/6-31G(d) de l'addition des radicaux PCN^\bullet et PEst^\bullet respectivement dans le cas de l'AIBN et du VAm-111 (voir suite). Les valeurs de $k_{b\acute{e}ta}$ correspondant aux différents monomères sont issues du chapitre II.

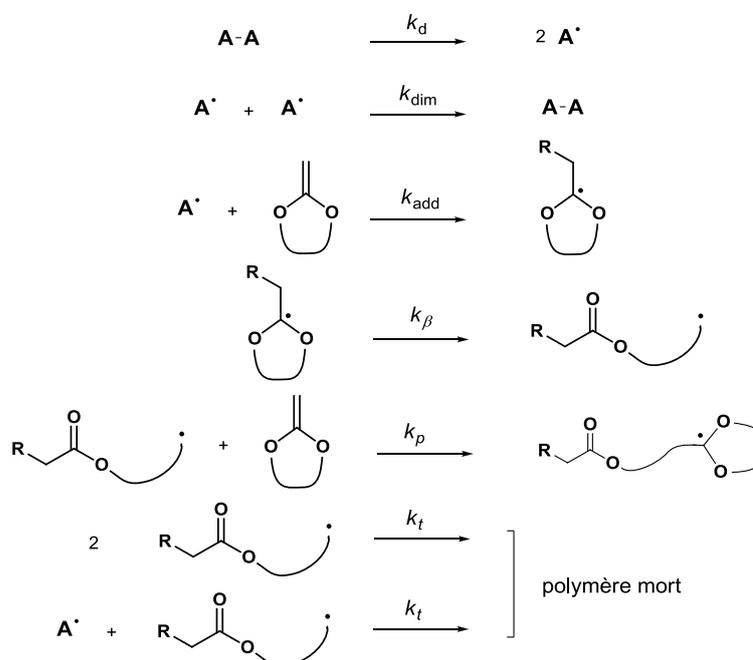


Figure 18: Réactions élémentaires introduites dans le modèle cinétique

En utilisant ce jeu de paramètres tout à fait classiques (Tableau 6), il est possible de modéliser relativement fidèlement les cinétiques observées pour les monomères **C7** et **C7B** aux deux températures de 70 et 120°C comme on peut le voir sur les courbes de la Figure 19. Ainsi, les calculs réalisés permettent de décrire correctement la différence de réactivité entre ces deux monomères. De plus, alors que les coefficients de propagation du styrène sont sous-estimés d'après les calculs effectués avec la méthode B3-LYP, il semble que les valeurs de k_p calculées pour les CKA donnent une bonne évaluation de leur réactivité.

Notons que nous n'avons pas pris en compte les réactions de transfert qui pourraient ralentir la cinétique de polymérisation du fait de la propagation de radicaux secondaires. Ceci est visible sur la cinétique du **C7** à 120°C qui est surestimée (Figure 19b) et également à travers les masses molaires modélisées (Tableau 6) dont les M_n

sont plus élevées que l'expérience et les M_w plus faibles tandis que les résultats concernant le monomère **C7B** sont en très bon accord.

Tableau 6: Coefficients cinétiques utilisés pour modéliser les cinétiques de polymérisation

Coefficient	Unité	70°C, AIBN		120°C, VAm-111	
		C7	C7B	C7	C7B
$k_{d,amorç}$	s^{-1}	$3,20 \cdot 10^{-5}$		$1,00 \cdot 10^{-4}$	
k_{dim}	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$			$2,00 \cdot 10^9$	
k_{add}	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$1,90 \cdot 10^1$		$3,70 \cdot 10^2$	
$k_{béta}$	s^{-1}	$3,94 \cdot 10^6$	$2,94 \cdot 10^6$	$2,26 \cdot 10^7$	$1,75 \cdot 10^7$
k_p	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$2,43 \cdot 10^3$	$2,25 \cdot 10^1$	$8,43 \cdot 10^3$	$1,42 \cdot 10^2$
k_t	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$1,00 \cdot 10^9$	$4,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^9$	$4,00 \cdot 10^8$
[CKA]	$mol \cdot L^{-1}$	8,5	7,5	8,5	7,5
M_n modélisé	$g \cdot mol^{-1}$	27000-48000	750-1100	30000-75000	2000-2800
M_w modélisé	$g \cdot mol^{-1}$	62000-95000	1400-2200	80000-150000	3800-8800

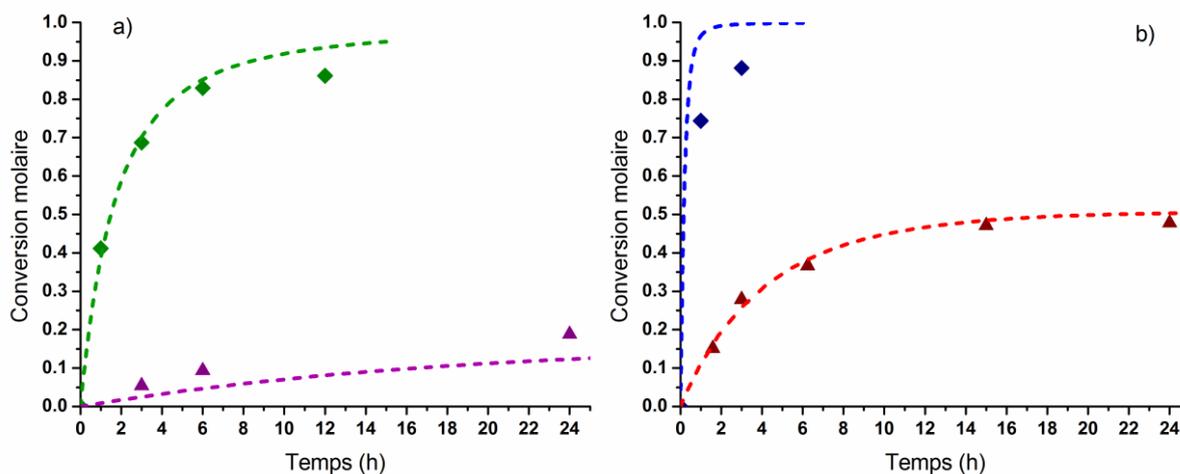


Figure 19: Cinétique des polymérisations radicalaires conventionnelles du C7 (◆---◆---) et C7B (▲---▲---) à 70°C (a) et 120°C (b)
Modélisation PREDICI (courbes pointillées) et points expérimentaux correspondants

◆ L'exercice peut être également réalisé pour les monomères **C5P** et **C7B2** en changeant uniquement les coefficients de propagations concernés (Figure 20). Les résultats concernant le monomère **C5P** sont en bon accord avec les observations issues de la littérature [6, 16] puisque la conversion serait limitée aux environs de 15% à 120°C dans nos conditions.

La conversion théorique encore plus faible du monomère **C7B2** à 120°C (<10%) correspond bien à nos résultats où la polymérisation n'a pu être véritablement observée. En revanche, à 160°C elle n'est plus du tout

négligeable (>30% en 24h). Néanmoins cette conversion théorique n'est pas comparable aux résultats expérimentaux où le monomère est quasi-complètement consommé en 30h. Cet écart observé pourrait s'expliquer de la manière suivante :

La constante k_t utilisée ici est la même que pour le styrène alors que l'encombrement stérique autour du radical est bien plus fort dans ce cas. De plus, de par la structure des chaînes, leur rigidité pourrait diminuer la diffusion des chaînes et participer à abaisser fortement la valeur de k_t . Ce cas a déjà été observé avec des monomères particuliers comme l'itaconate de dibutyle où la valeur de k_t est de l'ordre de $10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [34]. Comme le montre la Figure 20, un tel comportement pourrait tout-à-fait être envisageable en permettant également l'obtention de masses molaires significatives ($M_n=6500$, $M_w=13000 \text{ g.mol}^{-1}$) correspondant à nos observations.

Cette hypothèse semble la plus probable car la deuxième possibilité concernant l'amorçage apporterait peu de changement. En effet, l'efficacité de l'amorçage augmente classiquement avec la température et pourrait s'approcher d'un amorçage total à 160°C (facteur d'efficacité $f=0,9$). Néanmoins, la cinétique de polymérisation du **C7B2** ne serait que faiblement améliorée dans ce cas-là (Figure 20) et les masses obtenues seraient plus faibles.

Coef.	Unité	120°C		160°C
		VAm-111 C5P	C7B2	ABIB C7B2
$k_{d,amorç}$	s^{-1}	$1,00.10^{-4}$		$1,60.10^{-5}$
k_{dim}	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$		$2,00.10^9$	
k_{add}	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$3,70.10^2$		$4,00.10^2$
$k_{b\beta}$	s^{-1}	$3,5.10^7$		5.10^7
k_p	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$4,5.10^0$	$2,6.10^0$	$1,09.10^1$
k_t	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$		$1,00.10^7$	
[CKA]	mol.L^{-1}		7,5	
M_n model.	g.mol^{-1}	650	500	2400
M_w model.	g.mol^{-1}	1500	1200	4800

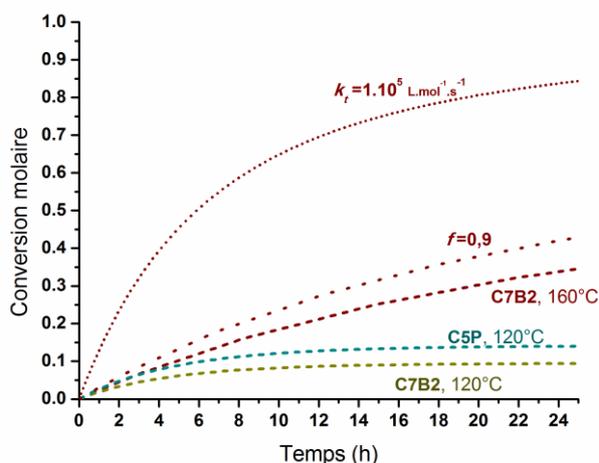


Figure 20: Modélisation cinétique des polymérisations radicalaires libres du C5P (---) à 120°C et C7B2 à 120 (---) et 160°C (---),(•••),(•••) et constantes cinétiques utilisées



D'après ces résultats expérimentaux et théoriques, on en conclut que le monomère **C7**, et par analogie le monomère **C8O**, bénéficient de la réactivité des radicaux alkyle, et c'est uniquement grâce à cela que ces monomères peuvent être polymérisés à haute conversion. Bien que les réactions de transfert permettent d'augmenter les masses molaires, celles-ci sont limitées par les réactions de terminaisons, très rapides pour ce genre de radicaux.

Pour diminuer l'importance des réactions de terminaisons, il est plus intéressant de travailler avec des monomères possédant des radicaux propageants stabilisés. C'est le cas de monomères **C7B**, **C7B2** et **C5P** qui en revanche ne permettent pas de polymériser à haute conversion ni d'obtenir des masses molaires plus élevées dans des conditions de polymérisation radicalaire habituelles. En effet, la réactivité de la double liaison des CKA est trop faible face à ces radicaux stabilisés. Cela devrait être également le cas du monomère **C7P** proposé dans le chapitre précédent.

De la sorte, l'utilisation des monomères CKA actuels permettant de former des polyesters se résume par un choix nécessaire entre une forte réactivité des radicaux propageants mais avec beaucoup de terminaison ou une (très) faible réactivité des monomères. Cependant dans les deux cas, les masses molaires sont limitées. En résumé, les possibilités sont donc restreintes.

Pour donner plus de perspectives à la synthèse de polyesters grâce à la R-ROP, il serait donc nécessaire de développer des monomères de seconde génération, plus réactifs. Pour atteindre cet objectif, il est probablement nécessaire de s'orienter vers des monomères cycliques qui présenteraient après ouverture des radicaux pouvant réaliser des interactions polaires. Compte tenu de la réactivité particulière des CKA en copolymérisation, nous avons pensé que l'étude de celle-ci, qui est régie par des interactions polaires, serait à même de nous donner des informations précieuses pour nous guider dans la future conception de nouveaux monomères de type CKA. D'autre part, comme nous allons le voir, la copolymérisation des CKA est un challenge en soit.

III. COPOLYMERISATION DES CKA

Avant d'entrer au cœur de la discussion, il faut tout d'abord rappeler quelques généralités concernant la copolymérisation.

III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

III.1.1. RAPPORTS DE REACTIVITE

La cinétique d'une copolymérisation peut être décrite simplement en utilisant le modèle terminal. Cette approche repose d'abord sur les hypothèses que la réactivité des chaînes en croissance ne dépend que de la réactivité des radicaux situés en bout de chaîne, et que les réactions de propagation sont irréversibles. La copolymérisation de 2 monomères M_1 et M_2 est alors résumée par 4 réactions de propagation possibles, deux réactions d'homopropagation (k_{11} et k_{22}) et deux réactions de propagation croisée (k_{12} et k_{21}) :



Les coefficients r_1 et r_2 sont les rapports de réactivité des monomères M_1 et M_2 et permettent d'évaluer la réactivité d'un radical vis-à-vis des deux monomères en présence. Ces rapports de réactivité peuvent chacun avoir 3 types de valeurs :

- ◆ Le radical propageant s'additionne majoritairement sur son monomère correspondant lorsque $r > 1$
- ◆ A l'inverse, le radical propageant s'additionne préférentiellement sur le co-monomère lorsque $r < 1$
- ◆ Le radical additionne de manière identique sur chaque monomère lorsque $r = 1$
- ◆ Enfin, le radical ne peut homopropager lorsque $r = 0$

La réactivité d'un couple de monomères en copolymérisation, et donc l'enchaînement des monomères, peuvent être décrits par cette paire de rapports r_1 et r_2 . On observe différents types de comportement :

- ◆ $r_1=r_2=1$



Le copolymère obtenu est de type statistique. Les réactivités sont identiques et les monomères sont insérés de manière aléatoire dans la chaîne de polymère.

- ◆ $r_1=r_2=0$



Il s'agit d'une copolymérisation strictement alternée puisque chaque radical additionne préférentiellement sur l'autre monomère. La tendance est à l'alternance lorsque r_1 et $r_2 < 1$.

- ♦ $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$



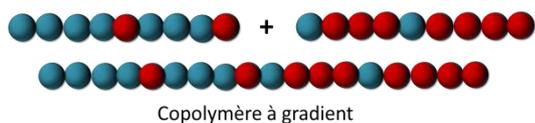
On retrouve la formation de petits blocs car les monomères ont chacun une préférence pour l'homopolymérisation, mais ce cas est rare.

- ♦ $r_1 > 1$ et $r_2 < 1$

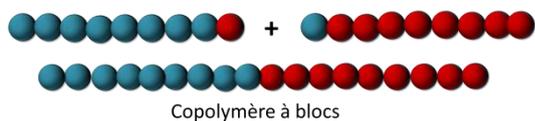


Un des 2 monomères est plus réactif que l'autre vis-à-vis des radicaux. Le copolymère formé contient alors une plus grande proportion du monomère le plus réactif, réparti de manière aléatoire le long de la chaîne.

- ♦ $r_1 \gg r_2$



Au fur et à mesure de la copolymérisation, le milieu réactionnel s'enrichit en monomère 2. Selon que l'on soit en polymérisation radicalaire conventionnelle ou en polymérisation radicalaire contrôlée, le résultat correspond alors respectivement à des (quasi)homopolymérisations successives ou bien à des copolymères à gradients, et à blocs dans le cas où $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$.



III.1.2. EQUATIONS DE COPOLYMERISATION

Selon les travaux fondamentaux réalisés par Mayo [35], la vitesse de consommation de chacun des monomères s'écrit grâce aux équations suivantes :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (3a)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] \quad (3b)$$

On en déduit la vitesse d'incorporation des monomères dans le copolymère :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2]} \quad (4)$$

En ajoutant l'hypothèse qu'il existe un état quasi stationnaire pour chacune des espèces propageantes M_1^\bullet et M_2^\bullet telles que :

$$k_{21}[M_2^\bullet][M_1] = k_{12}[M_1^\bullet][M_2], \quad (5)$$

la combinaison des équations 4 et 5 permet d'obtenir l'équation de composition instantanée du copolymère que l'on nomme couramment équation de copolymérisation :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (6)$$

qui elle-même peut se réarranger sous la forme de l'équation de Mayo et Lewis :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1}{f_2} \left(\frac{r_1 f_1 + f_2}{r_2 f_2 + f_1} \right) \quad (7)$$

Avec f_1 , f_2 et F_1 , F_2 les fractions molaires des monomères M_1 et M_2 respectivement dans le milieu réactionnel et dans le copolymère formé pour un instant donné :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (8) \quad F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (9)$$

III.1.3. DETERMINATION DES RAPPORTS DE REACTIVITE

C'est à partir de l'équation 7 que de nombreuses méthodes ont été proposées pour évaluer les rapports de réactivité en exploitant les données expérimentales de la conversion et de la composition du copolymère au cours de la polymérisation.

La première méthode proposée par Mayo et Lewis date de 1944 et consiste à tracer r_2 en fonction de r_1 selon l'équation 10 pour chaque composition initiale et instantanée en fixant arbitrairement un des rapports de réactivité, puis à chercher de manière statistique le point moyen d'intersection des différentes droites obtenues [35].

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + \frac{r_1 [M_1]}{[M_2]} \right) - 1 \right) \quad (10)$$

Souffrant d'une très faible précision, Fineman et Ross modifient en 1950 l'équation 7 pour la rendre linéaire (équation 11) afin de pouvoir en faire une résolution graphique simple en déterminant r_1 par la pente et r_2 par l'ordonnée à l'origine [36].

$$\frac{f_1}{f_2} \left(1 - \frac{F_2}{F_1} \right) = r_1 \left(\frac{f_1}{f_2} \right)^2 \frac{F_2}{F_1} - r_2 \quad (11)$$

Néanmoins, l'équation n'est pas symétrique. De la sorte, il existe donc deux couples de valeurs r_1 et r_2 selon la définition des monomères 1 ou 2.

Différents groupes proposent des méthodes permettant d'améliorer l'équation 11 pour surmonter ce manque de symétrie et donner le même poids à toutes les valeurs expérimentales. On peut citer les méthodes de Yezrielev, Brokhina et Roskin ; Joshi et Joshi ; Tosi ; Braun, Brendlein et Mott ainsi que celle de Kelen et Tudös [37].

Cette dernière méthode développée en 1975 reprend l'équation de Fineman et Ross en ajoutant un coefficient α qui distribue de façon uniforme les données dans l'intervalle sélectionné et ainsi permet de pondérer de manière homogène les données expérimentales [38]. L'équation de Kelen et Tudös est :

$$\eta = \left(r_1 - \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (12)$$

avec :

$$\eta = \frac{\left(\frac{f_1}{f_2}\right)\left(\frac{F_1}{F_2} - 1\right)\left(\frac{F_2}{F_1}\right)}{\alpha + \left(\frac{f_1}{f_2}\right)\left(\frac{F_1}{F_2} - 1\right)\left(\frac{F_2}{F_1}\right)} \quad \xi = \frac{\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2\left(\frac{F_2}{F_1}\right)}{\alpha + \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2\left(\frac{F_2}{F_1}\right)} \quad \alpha = \sqrt{\left[\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2\left(\frac{F_2}{F_1}\right)\right]_{max} \left[\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2\left(\frac{F_2}{F_1}\right)\right]_{min}}$$

Cette méthode est extrêmement utilisée depuis car c'est la méthode de linéarisation la plus robuste [37].

Bien que relativement simples à réaliser, toutes ces méthodes basées sur la forme différentielle de l'équation de copolymérisation présentent toutefois de fortes limitations :

Tout d'abord, la variable indépendante dans toutes les formes de l'équation linéaire n'est pas réellement indépendante, tandis que la variance de la variable dépendante n'est pas constante [30].

D'autre part, ces méthodes sont basées sur l'hypothèse que la composition du milieu réactionnel ne change pas au cours de la polymérisation, ce qui n'est pas le cas. Elles doivent donc être réalisées pour des conversions le plus proche de 0, soit à moins de 5% ; ce qui est difficile à effectuer car la caractérisation à faible conversion n'est pas aisée et présente les plus fortes incertitudes. Par conséquent, ceci n'est pas toujours effectué.

La méthode reconnue pour être la plus précise est basée sur la forme intégrée de l'équation de copolymérisation 6 [26]. Ce type de travaux développé par Skeist en 1946 [39] a conduit à l'obtention de l'équation 13 par Meyer et Lowry [40]:

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0}\right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0}\right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta}\right]^\gamma \quad (13)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2} \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1} \quad \gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

Cette méthode prend en compte l'évolution de la composition du milieu de polymérisation avec la conversion. La détermination des rapports de réactivité se fait en traçant les valeurs expérimentales de la composition du mélange de monomères en fonction de la conversion. On détermine ensuite la courbe théorique à partir de l'équation 13 qui s'ajuste le mieux aux différentes valeurs expérimentales en ajustant les variables que sont r_1 et r_2 grâce à une méthode numérique non linéaire des moindres carrés (en anglais nonlinear least-squares - NLLS).

III.1.4. COPOLYMERISATION DES CKA

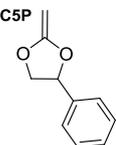
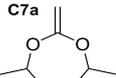
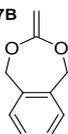
Pour s'assurer de ne négliger aucun élément de la littérature, cette partie rapporte toutes les copolymérisations des CKA que nous avons à notre connaissance avec le souhait d'être le plus exhaustif possible.

Les premières publications de 1982 liées aux CKA indiquent la possibilité de copolymériser ces monomères cycliques avec les monomères vinyliques usuels. Ainsi, la copolymérisation radicalaire de 5 à 22% de monomère **C7** avec de l'éthylène à 120°C permet d'intégrer dans le polymère final 2 à 10% d'unité ester [15, 41].

Néanmoins, il est rapidement montré (en 1984) que la copolymérisation est difficile. Les auteurs présentent en général la composition molaire du copolymère final pour un mélange initial de 50% de CKA.

Une sélection des compositions molaires initiales et des compositions molaires des polymères résultants est présentée pour différentes familles de co-monomères. Ces résultats correspondent à la composition cumulée pour des temps qui peuvent être extrêmement longs par rapport au co-monomère vinylique comme on peut le voir dans le Tableau 7: par exemple, les temps de polymérisation sont de 24 à 72h avec du styrène. La composition en CKA des polymères finaux peut ainsi être surestimée suite à l'homopolymérisation des CKA après la conversion complète des monomères vinyliques. Néanmoins, cela permet d'avoir une vue générale des copolymérisations plus ou moins favorisées.

Tableau 7: Résultats issus de la littérature des premières copolymérisations réalisées avec des CKA

Monomère CKA	Monomère vinylique	Conditions de polymérisation	Mélange initial	Copolymère final	Référence
 C7	Styrène	DTBP, 120°C, 36h	50	23	[4]
	4-vinylanisole	DTBP, 120°C, 36h	50	19	
	MMA	DTBP, 120°C, 12h	50	33	
	MMA	AIBN, 50°C, 48h	50	25	
	VAc	DTBP, 120°C, 12h	50	49	
	VAc	AIBN, 50°C, 48h	50	34	
 C5P	Styrène	DTBP, 120°C, 24h	50	32	[6]
	4-vinylpyridine	DTBP, 110°C, 12h	50	34	
	MMA	DTBP, 120°C, 24h	50	40	
	VAc	DTBP, 120°C, 24h	50	40	
 C7a	Styrène	DTBP, 120°C, 72h	50	27	
	MMA	AIBN, 50°C, 48h	50	24	
 C7B	Styrène	DTBP, 120°C, 42h	50	31	[5]
	4-vinylanisole	DTBP, 120°C, 42h	50	33	
	MMA	AIBN, 50°C, 45h	50	13	

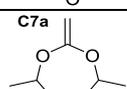
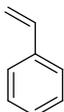
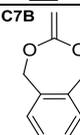
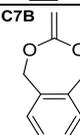
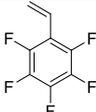
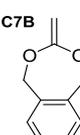
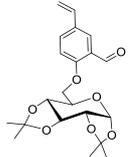
III.1.4.1. STYRENIQUES

La copolymérisation des CKA avec les monomères styréniques est véritablement difficile puisqu'il faut introduire 80% de monomère **C7** dans le mélange initial avec le styrène pour obtenir un copolymère comportant seulement 10% d'intégration d'unité **C7** [42]. Sur la base d'expérimentations de Polymérisation par Laser Pulsée (PLP) effectuées dans les années 2000, l'équipe de Davis estime même que le monomère **C7** agit uniquement comme solvant inerte durant l'homopolymérisation du styrène et qu'aucune copolymérisation n'est possible entre **C7** et le styrène [14].

Néanmoins, d'autres copolymérisations ont pu être réalisées avec différents CKA et des monomères styréniques. Une sélection des compositions initiales et des copolymères résultants issus de la littérature est présentée Tableau 8.

La copolymérisation du monomère **C80** semble être plus efficace [43] que celle du monomère **C7**. En revanche, l'utilisation du monomère **C7a** ne change rien mais les conditions de polymérisation ne permettent à ce dernier qu'une ouverture de cycle de 70% [44]. Dans des conditions de polymérisation contrôlée par ATRP, la copolymérisation du monomère **C7B** avec le styrène semble meilleure. Toutefois, des résultats d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) des copolymères obtenus démontrent la présence de deux Tg proches des Tg des homopolymères. Ceci indique que le copolymère final est constitué de blocs d'homopolymères dont le second bloc polymérisé est probablement du poly(**C7B**) [45].

Tableau 8: Résultats issus de la littérature de copolymérisation de CKA avec des monomères styréniques

Monomère CKA	Monomère vinylique	Conditions de polymérisation	Composition molaire (% CKA)		Référence
			mélange initial	copolymère final	
		120°C	80	10	[42]
	Styrène	120°C, 24h	50	24	[43]
		ATRP, 110°C, 24h	50	4,6	[44]
			70	7,3	
		ATRP, 120°C, 72h	50	19	[45]
			70	42	
		DTBP, 120°C, 18h, C=50-80%	40	23	[46]
			77	46	
		RAFT, 130°C, 48h, anisole	50	15	[47]
			80	38	

Enfin, la copolymérisation du monomère **C7B** avec le 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène semble plus aisée d'après les auteurs à cause du radical pentafluorostyryle plus électrophile que celui du styrène grâce à la présence des cinq fluors à effets électroattracteurs inductifs [46].

III.1.4.2. METHACRYLATES

Comme le montrent les résultats présentés sur le Tableau 9, plusieurs copolymérisations de CKA avec le méthacrylate de méthyle (MMA) montrent une bien meilleure intégration des CKA puisqu'il est possible d'intégrer environ 35% d'unités ester pour une composition molaire initiale de 50% [16, 17, 43, 48].

En revanche, d'après des expérimentations PLP, il semble extrêmement difficile de copolymériser le monomère **C7** avec le MMA. Pourtant, aucune modélisation cinétique n'a pu expliquer les phénomènes observés [11]. L'écart important entre les résultats peut s'expliquer par des conditions expérimentales très dissemblables ; les températures de polymérisations ont 80°C d'écart et les montages sont complètement différents [48].

Une publication plus récente présentant la copolymérisation du monomère **C7** avec le MMA en utilisant un macroamorceur azoïque de PCL décrit également une moins grande facilité à la copolymérisation que les premières études [49]. De même, les études à base d'autres méthacrylates (Méthacrylate de poly(éthylène glycol) - PEGMA, méthacrylate de diméthylaminoéthyle - DMAEMA) semblent montrer une copolymérisation relativement difficile avec en moyenne 15-20% d'insertion de CKA dans les copolymères finaux pour des mélanges initiaux à 50-50 [50-56].

Dans le cas de la copolymérisation du monomère **C7B** avec l'acide méthacrylique, le résultat est tout autre puisque l'acide carboxylique réagit d'abord avec la double liaison nucléophile pour former un nouveau type de méthacrylate. Ainsi, deux types de structure sont obtenus suivant les proportions molaires introduites (Figure 21) [57].

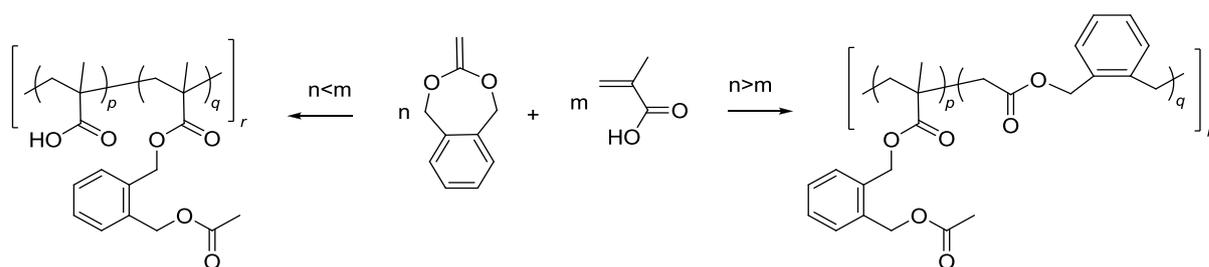
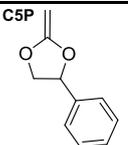
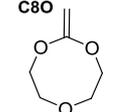
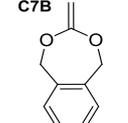
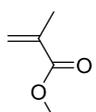
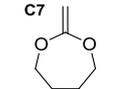
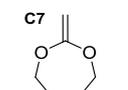
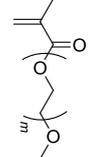
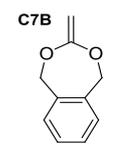
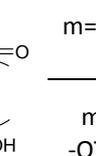
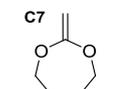
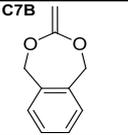
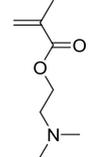
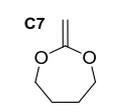
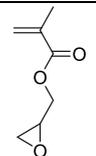


Figure 21: Copolymérisations de l'acide méthacrylique et du C7B

Tableau 9: Résultats issus de la littérature de copolymérisations de CKA avec des monomères méthacryliques

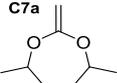
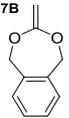
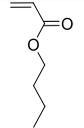
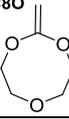
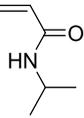
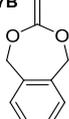
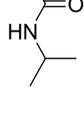
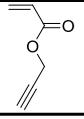
Monomère CKA	Monomère vinylique	Conditions de polymérisation	Composition molaire (% CKA)		Référence				
			mélange initial	copolymère final					
		120°C, 15h, 2h	90	82	[16]				
			50	34					
			10	9					
	MMA	120°C, 24h	50	38	[43]				
				ATRP, 120°C, 72h, Conv=40-88%		50	34	[17]	
				70		53			
		PLP, 40°C	54	4	[11]				
			76	11					
			120°C, 2h, Conv≈50%	50		30	[48]		
78	57								
		Macroamorceur PCL-Azo, 80°C, 4h, Conv≈60%	50	17	[49]				
			80	31					
						AIBN, 90°C, 5h, toluene	70	45	[55]
+Méthacrylate de Methylcoumarine									
		m=2,9			ATRP, 90°C		20	5-7	
				m=1 -OTMS	AIBN, 70°C, 24h, masse	50	33	[56]	
					75	43			
		70°C, 20h	50	21	[51]				
			70	40					
			PEG-macroamorceur Azo, 70°C, 24h	50		10-22	[52]		
90	51-57								
		PEG-macroamorceur Azo, 70°C, 24h	50	16	[53]				
			90	45					
						AIBN, 60°C, 3h	60	24	[54]
75	41								
90	61								

III.1.4.3. ACRYLATES ET ACRYLAMIDES

La copolymérisation des CKA avec les acrylates semble très dépendante des conditions et des monomères utilisés (Tableau 10). En effet, le monomère **C7a** est largement intégré en copolymérisation à 110°C avec l'acrylate de méthyle [44] de même que le monomère **C7** avec l'acrylate de propargyle à 65°C [58]. Néanmoins dans ces deux cas où l'intégration des CKA est forte, le pourcentage d'ouverture des cycles n'est respectivement que de 80% et 30-60%.

En revanche, le monomère **C7** ne s'insère que difficilement en copolymérisation avec l'acrylate de méthyle à 50°C et en solution [9]. D'autres copolymérisations de CKA avec de l'acrylate de *n*-butyle ou du NIPAm donnent pour une composition initiale de 50-50, des copolymères contenant 20-30% de CKA [1, 59, 60].

Tableau 10: Résultats issus de la littérature de copolymérisations de CKA avec des monomères acryliques

Monomère CKA	Monomère vinylique	Conditions de polymérisation	Composition molaire (% CKA)		Référence
			mélange initial	copolymère final	
	MA	50°C, 24h	50	4	[9]
			65	11	
			85	18	
		ATRP, 110°C, 24h	50	47	[44]
			70	49	
		ATRP, 110°C, 20h	50	28	[1]
			70	40	
		AIBN, 60°C, 24h, benzène	50	17	[61]
			70	32	
	NIPAm	AIBN, 55°C, 24h	50	29	[59]
			70	46	
		Photoamorçage UV, DMSO/EG, 3min	20	-	[62]
			40	-	
		RAFT, 60°C, 10h	30	14	[63]
			10	5	
		ATRP, 25°C, 10h	30	14	
			20	8	
DTBP, 120°C, 8h, anisole	50	21	[60]		
	50	10 (10min)			
	70	35			
		AIBN 65°C, 4h	50	39	[58]
			80	47	

III.1.4.4. AUTRES MONOMERES ACTIVES :

D'autres monomères activés ont pu être copolymérisés avec les CKA, les résultats sont divers (Tableau 11).

La méthylvinyle cétone semble copolymériser avec le monomère **C8O** de manière comparable aux acrylates [64]. D'après l'équipe de Yuan [44], la copolymérisation du monomère **C7a** avec l'acrylonitrile dans des conditions d'ATRP permet une forte intégration du monomère CKA mais là encore ne permet que 70% d'ouverture des cycles. Les auteurs expliquent cela par une interaction électrophile-nucléophile du même type que celle observée par Cho avec le monomère **C5P** [65] et qui empêche dans ce dernier cas quasiment toute ouverture de cycle (uniquement 7-10%).

Dans ce même sens, Agarwal a récemment présenté la polymérisation spontanée du monomère **C7** avec la tulipaline par simple mélange [66]. Le mécanisme de polymérisation semble être dû à la réalisation d'un complexe à transfert de charge dont la propagation peut s'effectuer par voie radicalaire ou ionique (zwitterionique) (Figure 22). Il en résulte des taux d'ouverture du cycle **C7** pouvant descendre à 54% lorsque le mécanisme radicalaire est défavorisé par ajout d'inhibiteur radicalaire, ou au contraire être augmenté à 95% d'ouverture avec l'utilisation d'amorceur radicalaire. L'étude de la microstructure ainsi que des quantités d'unités **C7** insérées (25-35% pour des rapports molaires initiaux de 50%) montrent que la copolymérisation n'est pas pour autant de type alternée.

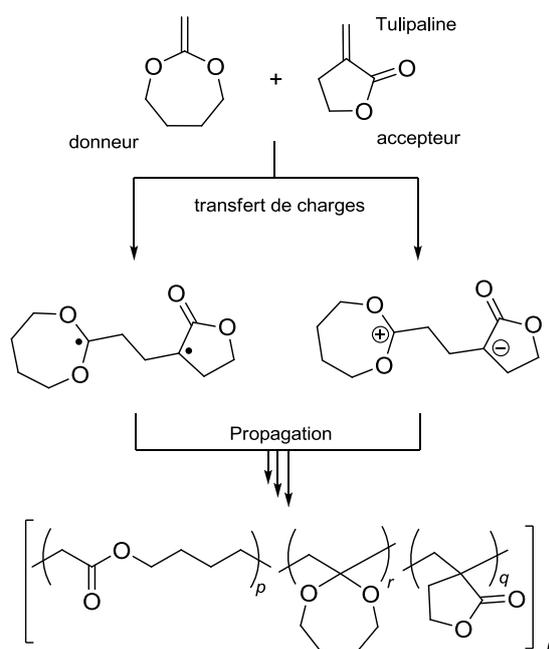
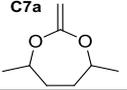
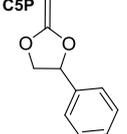
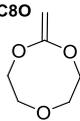
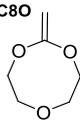
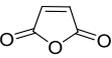
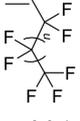


Figure 22: Mécanisme de polymérisation spontanée du **C7** avec la tulipaline

En revanche, la copolymérisation du même CKA avec divers fluoroalcènes présente les caractéristiques d'une copolymérisation alternée [67]: la conversion des monomères est plus forte en copolymérisation qu'en homopolymérisation ; de plus pour des rapports molaires initiaux en co-monomères de 50-50, les copolymères obtenus sont de composition identique. En revanche, d'autres compositions initiales différentes de 50-50 n'ont pas été testées.

De la même manière, Hiraguri déclare que la copolymérisation du monomère **C8O** avec l'anhydride maléique est de type alternée [68] mais aucune information ne permet de le démontrer. On remarquera uniquement que la dégradation du copolymère n'est pas complète, ce qui présage probablement de certains enchainements non ouverts.

Tableau 11: Résultats issus de la littérature de copolymérisation de CKA avec des monomères activés

Monomère CKA	Monomère vinylique	Conditions de polymérisation	Composition molaire (% CKA)		% ouverture de cycle CKA	Référence
			mélange initial	copolymère final		
		ATRP, 110°C, 24h	50	51	70	[44]
			70	48		
		AIBN, 60°C, 12h	50	26	7	[65]
			50	70	10	
		AIBN, 60°C, benzène, 48h	50	28	-	[64]
			70	43		
		AIBN, DTBP, 60-120°C, chlorobenzène, 24h	50	Alterné	-	[68]
			50	Alterné		
		AIBN, 125°C, bulk, 2h	50	52	100	[67]
			50	25-35	54-95	[66]
		Avec ou sans amorceur, 70/120°C, 24h	50	25-35	54-95	[66]

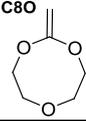
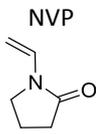
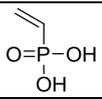
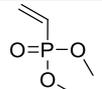
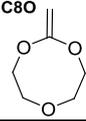
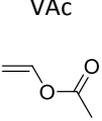
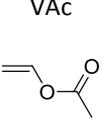
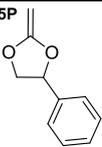
III.1.4.5. AUTRES MONOMERES NON ACTIVES

Les monomères diméthylphosphonate de vinyle et acide vinylphosphonique possèdent un radical stabilisé par résonance mais sont néanmoins peu réactifs en raison de leur encombrement stérique [7, 30]. La copolymérisation du monomère **C7** avec le premier de ces monomères phosphorés donne des résultats relativement bons. Avec le second, une polymérisation cationique du CKA démarrée dans le même temps par la fonction acide concurrence la copolymérisation radicalaire en consommant le CKA. Il en résulte, après élimination des faibles masses formées, une moins bonne intégration du monomère **C7** dans le copolymère [7].

La polymérisation en masse de la *N*-vinylpyrrolidone (NVP) avec le monomère **C8O** donne également environ 30% d'intégration de CKA dans le copolymère pour 50% initialement introduits [69]. En revanche, la polymérisation en CO₂ supercritique paraît moins efficace [70].

La copolymérisation des CKA (**C7** et **C5P**) avec l'acétate de vinyle (VAc) a été réalisée dès les premières publications de 1982 [4, 6], puis a été reprise en 1993 par Hiraguri avec le monomère **C8O** [43]. Dans toutes ces copolymérisations, il est montré l'intégration d'environ 40% d'unités CKA pour des proportions molaires initiales de 50%.

Tableau 12: Résultats issus de la littérature de copolymérisations de CKA avec des monomères non activés

Monomère CKA	Monomère vinylique	Conditions de polymérisation	Composition molaire (% CKA)		Référence			
			mélange initial	copolymère final				
		AIBN, 60°C, 24h, masse, C=60-80%	50	31	[69]			
			70	61				
			40	17				
		scCO ₂ , 70°C, 24h	60	35	[70]			
			80	38				
				50°C, 48h		50	16	[7]
						72	32	
						50	36	
						120°C, 24h	50	42
19	18							
		AIBN, 70°C 4h, masse	52	47	[2]			
			52	37 (30min)				
			76	73				
			30	23				
			50	42				
		AIBN, bulk, 60°C, 2-4h	70	66	[3]			
			50	34				
			DTBP, 120°C, 12h	50		49		
				50		49		
		DTBP, 120°C, 24h	50	40	[6]			

Récemment, deux équipes de chercheurs menées par Agarwal et Albertsson se sont intéressées également à cette copolymérisation et ont observé le même type de résultats : une très bonne copolymérisabilité du monomère **C7** avec le VAc. C'est la première fois que la réalisation de copolymères statistiques est démontrée pour les CKA. Ceci est également confirmé par l'étude RMN de la microstructure [2, 3].

— ◆ —

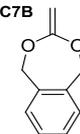
Dans la grande majorité des copolymérisations présentées, les masses molaires obtenues ainsi que la conversion globale diminuent lorsque la quantité de CKA introduite par rapport au co-monomère est augmentée.

On observe qu'avec la majorité des co-monomères, il est difficile d'intégrer quantitativement les CKA dans la chaîne polymère. D'autre part, plusieurs auteurs montrent l'évolution de la composition des copolymères avec la conversion pour une composition molaire initiale en monomères de 50-50. A chaque fois, il y a une nette différence entre les premiers points de prélèvements de conversion inférieure à 10% et les suivants. Dans certains cas, la composition en CKA du copolymère formé est même plus que doublée entre les premiers pourcents et 50% de conversion [60] [48, 56].

Pour avoir une meilleure évaluation de la réactivité des CKA en copolymérisation et en déduire le type d'enchaînements dans les copolymères, certaines équipes ont réalisé le calcul des rapports de réactivité.

III.1.5. RAPPORTS DE REACTIVITE DES CKA

Tableau 13: Rapports de réactivité concernant des CKA issus de la littérature

CKA	Comonomère vinylique ^a	$r_{\text{CKA-vinyl}}$	$r_{\text{vinyl-CKA}}$	Méthode ^b	Conditions de polymérisation	Référence/ Année
	St	0,021	22,6	-	DTBP 120°C	[42] 1984
	MMA	0,04 0,057	3,5 34,12	KT NLLS	DTBP, 120°C, masse PLP, 40°C, masse	[48] 2007 [11] 1999
	MA	0,023	26,53	LW	AIBN, 50 ou 112°C, benzène ou C ₆ H ₅ Cl	[9] 2003
	NVP	0,014 0,081	6,31 9,25	NLLS NLLS	AIBN, 60°C, sCO ₂ 300bar AIBN, 70°C, sCO ₂ 300bar	[70] 2006
	VAc	0,93 0,47	1,71 1,53	FR KT	AIBN, 60°C, masse AIBN, 70°C, masse	[3] 2012 [2] 2009
	St	1,08	8,53	KT	ATRP, 120°C, masse	[45] 2003
	PFS	0,35	9,9	KT	DTBP, 120°C, masse	[46] 2006
	MMA	0,53	1,96	KT	ATRP, 120°C, masse	[17] 2003
	DMAEMA	0,14	6,96	KT	DTBP 70°C, masse	[71] 2010
	HEMA-TMS	1,2	7,6	KT	AIBN, 70°C, masse	[56] 2012
	nBA	0,08	3,7	KT	ATRP, 110°C, masse	[1] 2005
	NIPAm	0,11	7,31	KT	DTBP, 120°C, anisole	[60] 2007

^a St : Styrène, MMA : méthacrylate de méthyle, MA : acrylate de méthyle, NVP : *N*-vinylpyrrolidone, VAc : acétate de vinyle, PFS : 2,3,4,4,6-pentafluorostyrène, DMAEMA : méthacrylate de *N,N*-diméthylaminoéthyle, HEMA-TMS : méthacrylate d'hydroxyéthyle protégé par groupement triméthylsilyle, nBA : acrylate de *n*-butyle, NIPAm : *N*-isopropylacrylamide ; ^b FR : Fineman-Ross, KT : Kelen-Tüdös, LW : Lewis and Mayo, NLLS: régression non linéaire

En observant le Tableau 13, il est intéressant de noter que la majorité des rapports de réactivité a été obtenue d'après les techniques dites linéaires (Kelen-Tüdös, Fineman-Ross, Lewis-Mayo) souffrant d'imprécision tandis que nous n'avons aucune information sur les conditions d'obtention du rapport de réactivité styrène-C7 [42] et très peu à propos du rapport MA-C7 [9]. En outre, soulignons que dans certains cas, seulement 3-4 points

expérimentaux sont utilisés pour réaliser les régressions linéaires de Kelen-Tudös [1, 17, 45, 46]. Enfin, alors que ces techniques sont valables pour des faibles conversions (<5%), différents rapports de réactivité sont réalisés avec des points expérimentaux à trop haute conversion (de 20 à 88% !) [1, 17, 45, 46, 48]. Ainsi, les rapports de réactivité correspondants sont probablement surestimés dans le sens d'une plus forte réactivité des CKA que la réalité.

Toutefois, ces valeurs nous indiquent une information constante : il y a une faible réactivité des monomères CKA en copolymérisation avec la majorité des monomères vinyliques usuels sauf avec l'acétate de vinyle.

On observe également que les rapports de réactivité sont plus en faveur de l'intégration du monomère CKA lorsque celui-ci est le **C7B** et non le **C7**. On peut considérer que le rapport de réactivité $r_{\text{vinyl-CKA}}$ devrait à peine changer puisque la double liaison du CKA a la même réactivité. En revanche, le rapport $r_{\text{CKA-vinyl}}$ peut être changé grâce à la stabilisation du radical benzyle qui est moins sélectif car moins réactif que le radical propageant alkyle du **C7**. Ainsi, entre les monomères **C7B** et **C7**, le rapport $r_{\text{vinyl-CKA}}$ devrait être identique tandis que le rapport $r_{\text{CKA-vinyl}}$ devrait être différent. Or on observe des différences pour les 2 rapports de réactivité, ce qui est probablement le résultat des incertitudes des différentes expériences.

III.1.6. CONCLUSION

Pour résumer, avec la majorité des co-monomères il est difficile d'intégrer quantitativement les CKA dans la chaîne. La quantité de liaisons ester clivables introduites dans le polymère est donc réduite au vu de la quantité de monomère introduite. Ce phénomène est problématique et pose tout d'abord un problème de gaspillage de monomère dont la synthèse est relativement coûteuse.

D'autre part, les copolymères obtenus ne sont généralement pas des copolymères statistiques. Lorsque la copolymérisation est effectuée dans des conditions contrôlées, les copolymères formés sont plutôt à gradients ou à blocs. Dans le cas de polymérisation radicalaire conventionnelle, les polymérisations sont effectuées durant de longues durées amenant à l'appauvrissement en monomère réactif et les CKA restants en forte concentration sont alors polymérisés grâce au flux de radicaux toujours présent. Ainsi, les copolymères formés sont en fait des mélanges d'homopolymères et de copolymères à gradients.

Bien que suffisante dans certains cas, la dégradation résultant de ces copolymérisations n'est donc pas optimale. Les chaînes polymères formées au début de la polymérisation sont peu dégradées tandis que les chaînes obtenues plutôt en fin de synthèse sont alors quasiment entièrement hydrolysées.

Enfin, puisque l'introduction des unités CKA en copolymérisation est très restreinte, la majorité des copolymères présentés ici sont uniquement des polymères vinyliques dits "segmentables", composés majoritairement d'unités vinyliques. A l'inverse, pour réaliser des polyesters fonctionnels par introduction d'une faible quantité de monomère vinylique fonctionnel dans un copolymère à majorité polyester, l'unique moyen actuel serait l'utilisation de l'acétate de vinyle car lui seul permet l'obtention de copolymères statistiques.

III.2. ETUDE THEORIQUE

III.2.1. COPOLYMERISATION ET POLARITE DES RADICAUX

En se basant sur un modèle terminal correspondant à la copolymérisation de CKA avec un monomère vinylique et en faisant l'hypothèse que l'ouverture de cycle est totale, on retrouve 4 réactions élémentaires d'additions (Figure 23). Dans le cas général où la copolymérisation démontre une faible réactivité des CKA, on peut considérer que les unités CKA ont de la difficulté à être intégrées dans le copolymère. C'est donc que les réactions d'additions sur le CKA sont difficiles. Ainsi, les deux vitesses d'additions critiques pour l'intégration des monomères cycliques sont $k_{CKA-CKA}$ et $k_{vinylic-CKA}$.

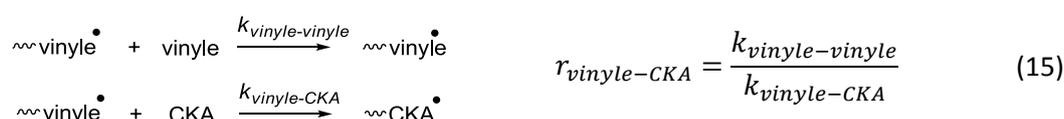
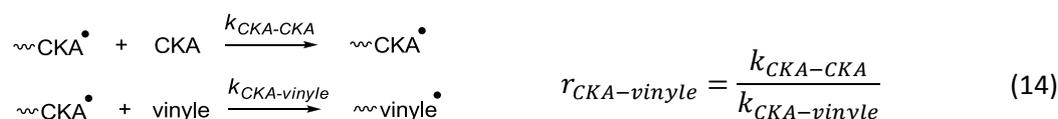


Figure 23: Schématisation de la copolymérisation des CKA selon le modèle terminal

Le coefficient $k_{CKA-CKA}$ est fixé suivant le monomère CKA utilisé et nous avons vu précédemment que la propagation des CKA est restreinte sauf pour le monomère **C7**. L'addition $k_{CKA-vinylic}$ des radicaux issus de l'ouverture des CKA est plus aisée sur les monomères vinyliques, toujours plus réactifs que les CKA (surtout dans le cas des radicaux alkyle). De la sorte, on comprend aisément que le rapport $r_{CKA-vinylic}$ soit forcément faible. De la même manière, la difficulté de copolymérisation entre les CKA et le styrène est attendue ($r_{vinylic-CKA}$ très élevé) car le radical stabilisé styryle est trop peu réactif pour additionner sur la double liaison peu réactive des CKA.

En revanche, chacun s'attend à ce que le rapport $r_{vinylic-CKA}$ soit plus favorable à la copolymérisation des CKA avec les acrylates qu'avec les acétates. En effet, d'après la théorie, les radicaux additionnent plus facilement sur une double liaison lorsque leur polarité est inversée [72]. De ce fait, l'addition des radicaux électrophiles **EEst**[•] provenant de l'acrylate de méthyle devrait se faire plus facilement sur la double liaison nucléophile des CKA que l'addition des radicaux nucléophiles **EAc**[•] provenant de l'acétate de vinyle (Figure 24). Partant de ce principe, la vitesse de propagation $k_{vinylic-CKA}$ devrait donc être plus élevée dans le cas de la copolymérisation avec le MA qu'avec le VAc et ainsi diminuer le rapport $r_{vinylic-CKA}$.

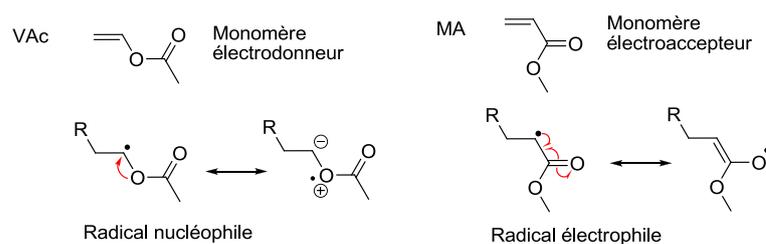


Figure 24: Structure et polarité des monomères acétate de vinyle (VAc) et acrylate de méthyle (MA) ainsi que de leur radical correspondant (**EAc**[•] et **EEst**[•]) et leur forme mésomère

Cette réflexion a régulièrement été indiquée dans la littérature [1, 73] mais l'observation de la réactivité effective semble en contradiction avec cette logique : les valeurs de $r_{\text{vinyle-CKA}}$ sont élevées dans le cas de la copolymérisation avec l'acrylate de méthyle, et sont basses pour l'acétate de vinyle.

Pour estimer les effets polaires sur la réactivité en copolymérisation, il est classique d'utiliser le schéma Q-e proposé par Alfrey et Price [28, 74]. Ce système semi-empirique est adapté aux monomères vinyliques, toutefois dans le cas particulier qu'est la polymérisation radicalaire par ouverture de cycle, la nature du radical propageant après ouverture du cycle est différent de la double liaison du monomère et leur polarité n'est donc pas en accord direct. Ce schéma Q-e n'est donc pas adapté ici. Pour tenter d'expliquer ce comportement, nous avons donc tout d'abord étudié la réactivité des CKA face à l'addition de différents radicaux polaires par DFT.

III.2.2. ADDITIONS DE RADICAUX POLAIRES SUR LES CKA

Depuis l'introduction par Ingold [75] des concepts d'électrophilie et de nucléophilie liés au caractère électro-attracteur et électro-donneur des substituants (Figure 25), divers essais ont été réalisés pour classer les différentes espèces chimiques selon des échelles de nucléophilie-électrophilie. Les coefficients de Hammett [76, 77] ainsi que l'énergie potentielle d'ionisation et l'affinité électronique sont des paramètres souvent utilisés pour décrire plus particulièrement les effets polaires des radicaux et des monomères substitués [78].

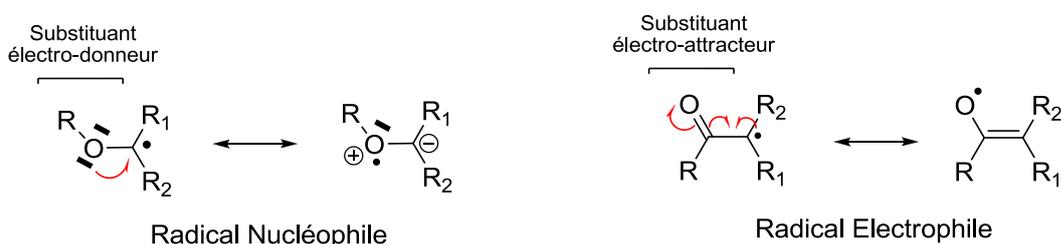


Figure 25: Polarité des radicaux d'après leur forme mésomère

Toutefois, peu de travaux se sont focalisés sur cette classification de la philicité des radicaux et il reste des désaccords selon les auteurs [79]. Ainsi, les radicaux **MCN[•]** et **MEst[•]** (voir Tableau 14) sont classés comme étant des "électrophiles faibles" d'après l'expérience [80] alors qu'ils se retrouvent en tant que radicaux "nucléophiles faibles" sur une échelle de valeurs absolues [78]. Pour d'autres auteurs, il s'agit de cas limites où les radicaux peuvent additionner rapidement sur des alcènes portant des substituants électro-donneurs ou électro-attracteurs et de ce fait ces radicaux montrent un caractère amphiphile face à l'addition sur des alcènes différemment substitués [81, 82].

Puisque la transition entre les comportements nucléophiles et électrophiles n'est pas franche et la corrélation inverse entre nucléophilie et électrophilie n'est pas possible lorsque les radicaux sont caractérisés par une nucléophilie/électrophilie faible [79], nous avons choisi de reprendre la classification proposée par Fisher et Radom qui propose 4 catégories de radicaux [25]: apolaire-nucléophile, nucléophile, amphiphile-électrophile et électrophile.

III.2.2.1. CALCULS D'ÉNERGIES

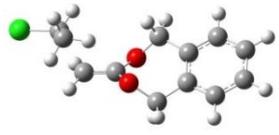
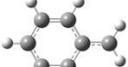
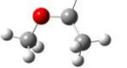
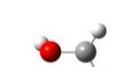
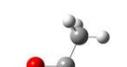
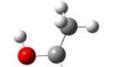
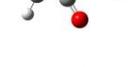
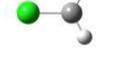
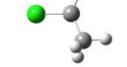
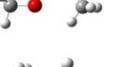
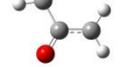
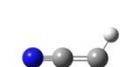
Pour réaliser le calcul des énergies d'activation d'addition des radicaux polaires sur divers alcènes, la méthode UB3-LYP/6-31G(d) a à aussi été utilisée. Cette méthode couramment utilisée a été validée par Fisher et Radom [25], indiquant qu'elle permet une bonne estimation des barrières énergétiques pour un coût de calcul modéré. Même s'il semble que cette qualité de résultat soit fortuite puisque à des niveaux de théorie plus élevés (6-311+G(3df, 2p)) les valeurs absolues sont moins proches de l'expérience, l'efficacité de cette méthode DFT pour les réactions d'additions radicalaires comportant des effets polaires a été confirmée plus récemment, même avec le plus bas niveau de théorie (6-31G(d)) [83].

Nous avons donc modélisé les réactions d'addition de divers radicaux carbonés primaires, secondaires et tertiaires de type nucléophile (alkyle, méthoxyalkyle, hydroxyalkyle, acétylalkyle, chloroalkyle); de type apolaire-nucléophile (aromatique, méthyle); de type électrophile-ambiphile (cyanoalkyle, phosphonoalkyle, méthoxycarbonylalkyle, méthylcarbonylalkyle) et de type électrophile (trifluorométhylalkyle, trifluoroacétonyle -FAC[•], malonyl cyclique -cMal[•]). Les structures et les résultats de calcul UB3-LYP/6-31G(d) sont présentés dans le Tableau 14 et les énergies d'activations sont comparées dans la Figure 26.

Bien que plus couteux en temps de calcul, l'utilisation du monomère **C7B** dans les calculs nous a paru plus simple car le monomère présente une plus grande rigidité donc moins de conformations possibles après addition. De plus, les travaux de cette thèse ayant été initiés avec ce monomère, c'est tout naturellement que les calculs ont été commencés avec celui-ci et donc poursuivis par la suite.

Tout d'abord, avec les radicaux apolaires (Me[•], alkyle, aromatique) on retrouve une corrélation linéaire entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de réaction comparable à l'équation d'Evans-Polanyi-Semenov [25] (voir Annexe III-1). Pour tous les autres radicaux, on observe une déviation des valeurs sous cette droite, ce qui démontre bien la présence d'interactions polaires pendant l'addition de ces radicaux sur le CKA. Ainsi, nous en avons conclu que le calcul DFT avec la méthode UB3-LYP/6-31G(d) devrait être suffisant pour dégager des tendances de comportement. D'autre part, c'est également dans le but de "moyenner" les erreurs non systématiques potentielles que l'étude a été entreprise sur un grand nombre de radicaux.

Tableau 14: Enthalpies d'activation ΔH^\ddagger et enthalpies de réaction ΔH_r calculées au niveau UB3-LYP/6-31G(d) des réactions d'additions sur le monomère **C7B** ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Radicaux	ΔH^\ddagger ΔH_r					
	I		II		III	
Etat de transition						
G=						
Me \cdot		23,55 -107,4				
Aromatique		Bn \cdot 41,25 -42,58		Sty \cdot 48,23 -25,96		MSty \cdot 55,78 -6,36
Alkyle		Et \cdot 28,11 -94,38		iPr \cdot 30,68 -78,03		tBu \cdot 33,91 -58,67
Méthoxyalkyle		MEt \cdot 29,17 -80,84		EEt \cdot 30,58 -69,36		PEt \cdot 33,45 -53,24
Hydroxyalkyle		MOH \cdot 13,54 -100,74		EOH \cdot 28,23 -75,15		POH \cdot 29,81 -59,77
Acétylalkyle		MAc \cdot 22,27 -95,06		EAc \cdot 24,48 -81,89		PAC \cdot 26,03 -67,30
Chloroalkyle		MCl \cdot 23,77 -96,52		ECl \cdot 24,35 -84,77		PCl \cdot 28,3 -68,94
Phophonoalkyle		MP \cdot 10,04 -97,51		EP \cdot 24,52 -72,88		PP \cdot 34,75 -47,31
Méthoxycarbonylalkyle		MEst \cdot 13,17 -74,98		EEst \cdot 26,18 -48,91		PEst \cdot 38,1 -23,20
Méthylcarbonylalkyle		MCO \cdot 17,35 -68,35		ECO \cdot 24,99 -36,39		PCO \cdot 44,3 -10,68
Cyanoalkyle		MCN \cdot 19,84 -65,88		ECN \cdot 30,89 -44,05		PCN \cdot 41,68 -26,69
Trifluorométhylalkyle		MF \cdot 4,01 -113,27		EF \cdot 12,8 -90,77		PF \cdot 20,33 -68,39
Electrophile		FAC \cdot 0,63 -64,17		cMal \cdot -10,8 -51,68		

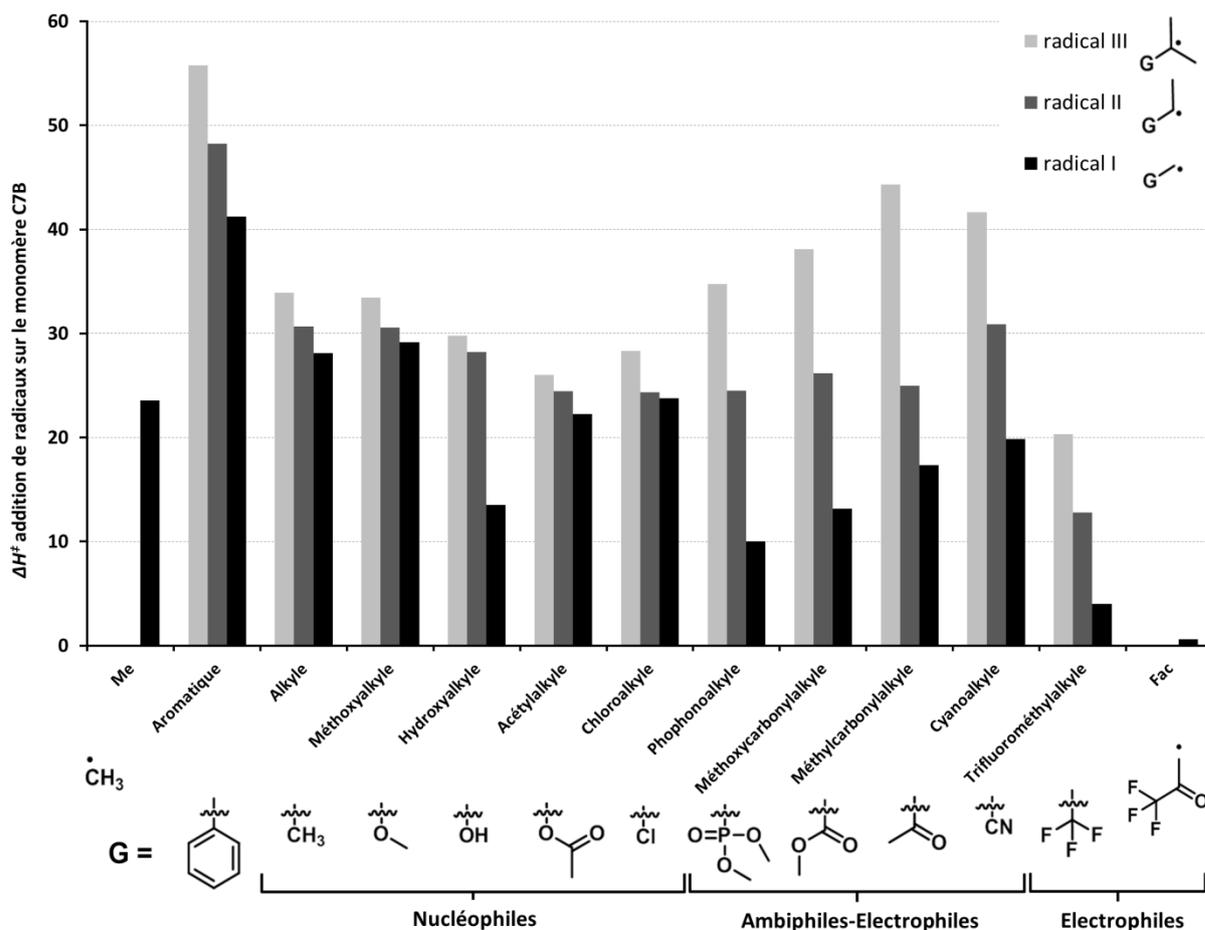


Figure 26: Enthalpies d'activation calculées au niveau UB3-LYP/6-31G(d) des réactions d'additions sur le monomère C7B (kJ.mol⁻¹)

♦ L'analyse de la Figure 26 donne de nombreuses indications : Les radicaux nucléophiles présentent des barrières énergétiques peu différentes selon le type de radicaux primaires, secondaires ou tertiaires. En effet, à part l'addition du radical **MOH**[•] qui semble aberrante, les enthalpies d'activation des radicaux primaires sont de l'ordre de 22 à 29 kJ.mol⁻¹ alors qu'elles sont situées légèrement au-dessus, entre 26 et 34 kJ.mol⁻¹ pour les radicaux tertiaires. Les additions de radicaux nucléophiles secondaires sont naturellement intermédiaires ($\Delta H^\ddagger=24$ et 31 kJ.mol⁻¹). Dans tous les cas, les additions sont largement favorables.

En revanche, on observe une très nette différence d'enthalpie d'activation concernant les additions de radicaux électrophiles –ambiphiles. Plus particulièrement, les radicaux primaires présentent une forte réactivité envers la double liaison des CKA ($\Delta H^\ddagger=10-20$ kJ.mol⁻¹) alors que leurs analogues tertiaires présentent beaucoup plus de difficultés ($\Delta H^\ddagger=35-44$ kJ.mol⁻¹). Cette grande différence de comportement peut s'expliquer par l'encombrement stérique qui augmente et réduit la réactivité du radical, mais il devrait alors y avoir le même effet pour les radicaux nucléophiles, ce qui n'est pas le cas. D'un autre point de vue, le comportement électrophile des radicaux primaires est modifié en comportement plus ambiphile par l'ajout de 2 substituants méthyles électro-donneurs. Enfin, une différence majeure avec les radicaux nucléophiles est que les radicaux électrophiles-ambiphiles présentent des formes de résonance, ainsi les radicaux tertiaires sont particulièrement stabilisés et donc moins réactifs.

En effet, lorsque l'on s'intéresse aux enthalpies d'additions (Tableau 14) on observe que l'addition des radicaux tertiaires **PEst**[•], **PCN**[•], **PCO**[•] est très peu stabilisante (respectivement $\Delta H = -23$, -27 et -10 kJ.mol⁻¹) de la même manière que celle du radical Styryle ($\Delta H = -26$ kJ.mol⁻¹) et du **MSty**[•] qui est extrêmement difficile ($\Delta H = -6$ kJ.mol⁻¹). Ainsi, ces radicaux ont une réactivité probablement du même ordre que lors de la propagation des monomères **C7B2** ou **C5P**. Pour toutes les autres additions de radicaux, les enthalpies sont plus fortes et indiquent des réactions thermodynamiquement plus favorables.

L'addition des radicaux véritablement électrophiles tels que **FAc**[•] ou des radicaux présentant un groupe trifluorométhyle (CF₃) mésomère donneur mais électroattracteur inductif est extrêmement rapide, ce qui est tout à fait attendu puisque la philicité de ces radicaux est complètement opposée à celle de la double liaison CKA. Cette réactivité semble confirmée avec l'addition du radical **cMal**[•] qui semble même ne pas présenter de barrière énergétique (Tableau 14). En revanche, dans ce cas la géométrie de l'état de transition correspondant n'est pas du tout comparable avec les autres car il n'est pas possible d'éviter la présence de liaisons hydrogène avec un des carbonyles du radical **cMal**[•].

Le plus important à remarquer est que pour les radicaux secondaires, qu'ils soient nucléophiles ou électrophiles-ambiphiles, les calculs effectués donnent des enthalpies d'activation identiques ; de l'ordre de 25-30 kJ.mol⁻¹. Puisque la propagation des monomères MA et VAc se fait par le biais de radicaux secondaires, ces résultats singuliers pourraient peut-être expliquer la réactivité particulière des CKA en copolymérisation. Ainsi, nous avons voulu vérifier ces données en réalisant des calculs d'énergie offrant plus de précision.

En effet, il a été montré que les calculs UB3-LYP souffrant le plus d'imprécisions concernent les espèces possédant un atome d'oxygène directement lié au centre réactif (radicaux **MOH**[•], **POH**[•] et monomère 2-méthoxy propylène) [83]. Comme les CKA possèdent 2 oxygènes liés à la double liaison, il est possible que les calculs effectués ici ne puissent être suffisamment fiables. De plus, le niveau de théorie UB3-LYP/6-31G(d) est connu pour surestimer la stabilisation des espèces non excitées [25] et c'est peut-être de là que vient la faible réactivité supposée des radicaux tertiaires électrophile-ambiphile.



2-méthoxypropylène

Très récemment, une publication indique l'utilisation de la méthode de calcul moins connue BMK qui serait une méthode DFT plus précise et moins sujette à des erreurs imprévisibles que la méthode B3-LYP [27]. Ainsi, nous avons utilisé cette méthode avec deux niveaux de théorie différents et nous avons également doublé ces calculs avec la méthode hybride de référence G3(MP2)RAD (Tableau 15).

♦ Tout d'abord, on observe que la méthode UBMK/6-31G(d) indique globalement des valeurs du même ordre de grandeur que UB3-LYP tandis qu'au niveau de théorie UBMK/6-311++G(2dp3df), les estimations d'énergies sont en moyenne 10 kJ.mol⁻¹ au-dessus des valeurs précédentes. La méthode G3(MP2)RAD au contraire donne des valeurs plutôt basses.

Tableau 15: énergies d'activation d'additions sur le monomère C7 calculées à différents niveaux de théorie

Radical	Monomère	ΔH^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)			
		UB3-LYP /6-31G(d)	UBMK /6-31G(d)	UBMK /6-311++G(2dp3df)	G3(MP2)RAD
MEst [•]		10,45	14,27	19,59	12,26
EEst [•]		23,62	24,06	32,27	14,58
PEst [•]		35,45	25,02	34,50	13,46
PCN [•]	 C7	38,66	35,14	43,94	20,39
EAc [•]		23,83	27,94	37,23	18,67
PAC [•]		25,35	25,94	36,64	11,06
EEt [•]		30,67	33,06	43,53	27,24
EEst [•]	 VAc	27,59	27,38	-	18,35
EAc [•]	 MA	5,28	1,84	-	0,40

Les résultats de calculs présentant théoriquement plus de précision sont beaucoup plus nuancés que la première estimation concernant les différents radicaux I, II et III. En effet, alors qu'avec la méthode UB3-LYP, l'enthalpie d'activation d'addition des radicaux méthoxycarbonylalkyle est croissante lors du passage des radicaux primaires à tertiaires (**MEst**[•] < **EEst**[•] < **PEst**[•]), la méthode UBMK ne différencie presque pas les radicaux secondaires et tertiaires mais les sépare de l'addition d'un radical primaire. Encore plus surprenant, il semble d'après la méthode G3(MP2)RAD que toutes les additions de radicaux méthoxycarbonylalkyle sont réalisées avec la même aisance ($\Delta H^\ddagger = 13 \pm 1$ kJ.mol⁻¹) sans que la catégorie des radicaux soit importante.

D'autre part, en contradiction avec les résultats obtenus avec UB3-LYP/6-31G(d), l'addition du radical tertiaire **PAC**[•] est plus facile sur le CKA que son homologue secondaire **EAc**[•] d'après toutes les autres méthodes.

En revanche, la faible réactivité des radicaux **PCN**[•] et **EEt**[•] face aux CKA (relativement des radicaux **PEst**[•] et **EAc**[•]) est confirmée par toutes les méthodes de calcul.

L'information clé à retirer de ces calculs est la suivante : alors que la méthode UB3-LYP/6-31G(d) donne des résultats similaires concernant l'addition des radicaux "nucléophile" **EAc**[•] et "électrophile" **EEst**[•] sur la double liaison des CKA, les trois dernières méthodes s'accordent à montrer que l'addition des radicaux **EEst**[•] est favorisée devant **EAc**[•] avec une enthalpie d'activation plus basse d'environ 4 kJ.mol⁻¹. Cet écart entre les

barrières énergétiques calculées correspond plus à ce dont on s'attend a priori, néanmoins il reste faible pour des radicaux de philicité opposée.

On observe également que l'addition des radicaux **EEst**[•] est également un peu plus favorable sur les CKA que sur l'acétate de vinyle, ce qui montre qu'un écart plus fort de philicité est légèrement favorable à l'addition. Quoi qu'il en soit, les enthalpies d'activation obtenues pour l'addition des divers radicaux sur la double liaison nucléophile des CKA restent élevées et d'un tout autre ordre de grandeur que l'addition modèle d'un radical nucléophile (**EAc**[•]) sur une double liaison électrophile (MA) – l'exemple classique de l'effet polaire en chimie radicalaire (ΔH^\ddagger extrêmement bas).

Afin de vérifier qualitativement la notion de nucléophilie-électrophilie des radicaux face aux CKA, nous nous sommes intéressés à la théorie des orbitales frontières.

III.2.2.2. ORBITALES FRONTIERES

◆ Cette théorie élaborée par Fukui consiste à discuter la réactivité des molécules grâce à la théorie de perturbation des orbitales [84, 85]. En effet, lors du rapprochement de molécules, les orbitales interagissent de manière plus ou moins favorable en fonction de leurs niveaux énergétiques. Lorsqu'une telle interaction se produit, il y a un transfert partiel d'électrons entre donneur et accepteur, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie de l'état de transition. L'approximation faite consiste à s'intéresser uniquement aux niveaux d'énergie des orbitales les plus hautes occupées (HOMO) et les orbitales les plus basses vacantes (LUMO) puisque ce sont les orbitales les plus à même de réagir, d'où le terme de théorie des orbitales frontières.

Dans le cas de représentations à couches fermées (représentation restreinte), chaque orbitale possède deux électrons de spins opposés. En revanche, dans le cas de l'étude des radicaux, il est plus pertinent de travailler avec des orbitales à couches ouvertes (représentation non restreinte) où chaque orbitale moléculaire est divisée en 2 spin-orbitales α et β . Dans ce cas, l'orbitale la plus haute simplement occupée (SOMO) d'un radical est découpée pour former les 2 spin-orbitales : l' α -SOMO portant le radical et la β -SOMO, laissée vide. Les deux interactions 1α et 1β sont alors à analyser ; le plus faible écart entre les 2 définit le type de comportement privilégié, de type électrophile ou nucléophile [26].

Les radicaux additionnent plus facilement sur une double liaison lorsque leur polarité est inversée. Ainsi, les radicaux nucléophiles dont l'énergie de l' α -SOMO est élevée ont une préférence pour les alcènes électroaccepteurs dont la LUMO est basse en énergie, pour former une interaction à 1 électron ($1\alpha < 1\beta$) (Figure 27a,c). A l'inverse, les radicaux électrophiles dont la β -SOMO est de basse énergie additionnent préférentiellement sur les doubles liaisons riches en électrons dont la HOMO est haute, par l'intermédiaire d'une interaction à 3 électrons ($1\alpha > 1\beta$) (Figure 27b,d).

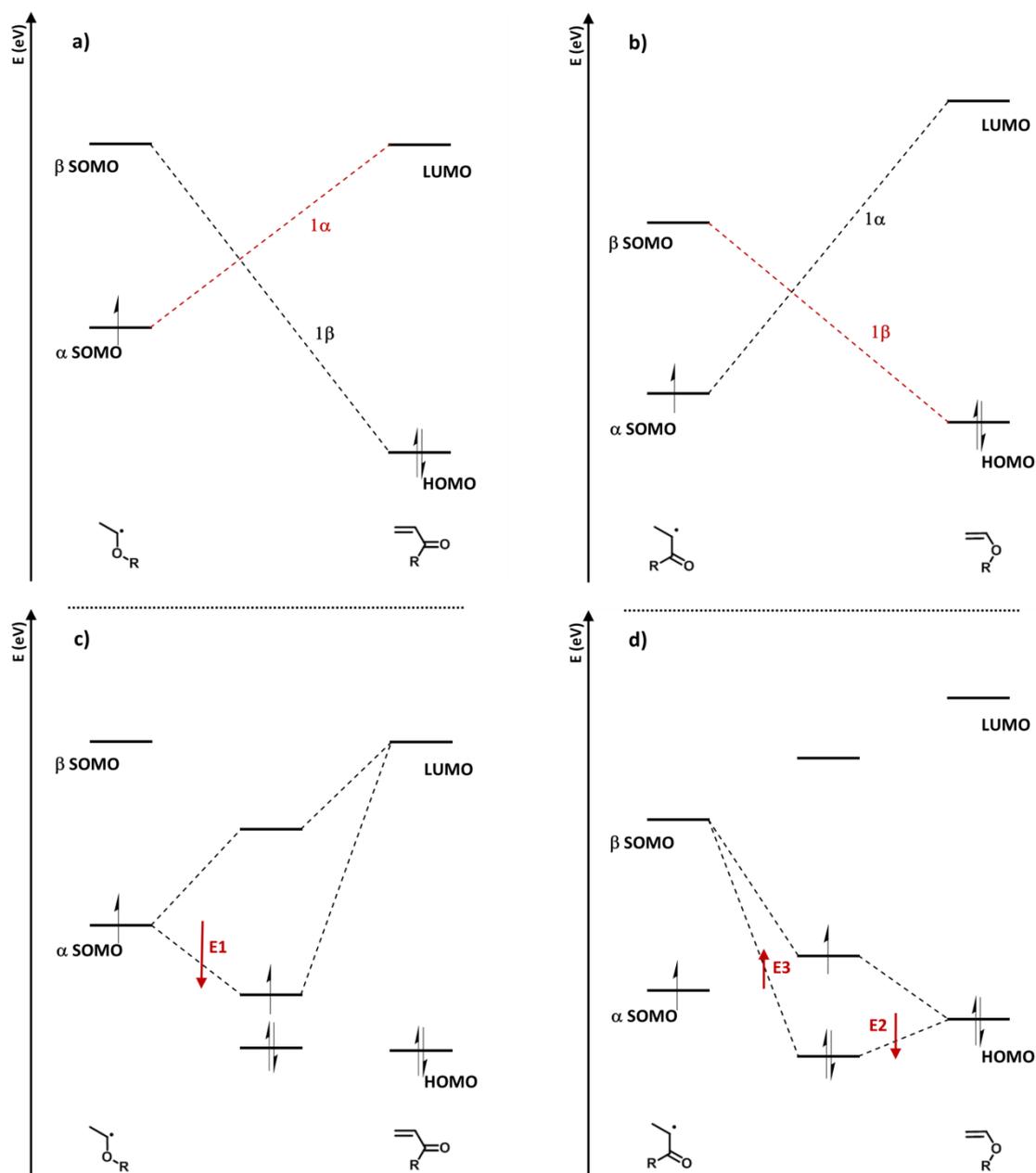


Figure 27: Interactions des orbitales frontières en représentation non restreinte pour des radicaux et oléfines présentant des polarités opposées; radical nucléophile \rightarrow oléfine électrophile (a,c), radical électrophile \rightarrow oléfine nucléophile (b,d)

◆ De la sorte, nous avons calculé les énergies des orbitales du CKA **C7** ainsi que d'autres monomères pour avoir un comparatif. Les calculs sont effectués avec la méthode UBMK qui a démontré la qualité de ses résultats face à la méthode G3(MP2)RAD et qui permet une bonne évaluation des énergies orbitales grâce au calcul non restreint. Sur la Figure 28, on observe bien que les énergies des orbitales HOMO et LUMO du CKA sont bien plus élevées en énergie que l'acétate de vinyle (VAc) ou que le méthoxyéthylène (methyl vinyl ether - VE), deux monomères typiquement nucléophiles. Ainsi, la nucléophilie des CKA est bien supérieure à ces monomères comme l'on s'en doutait.

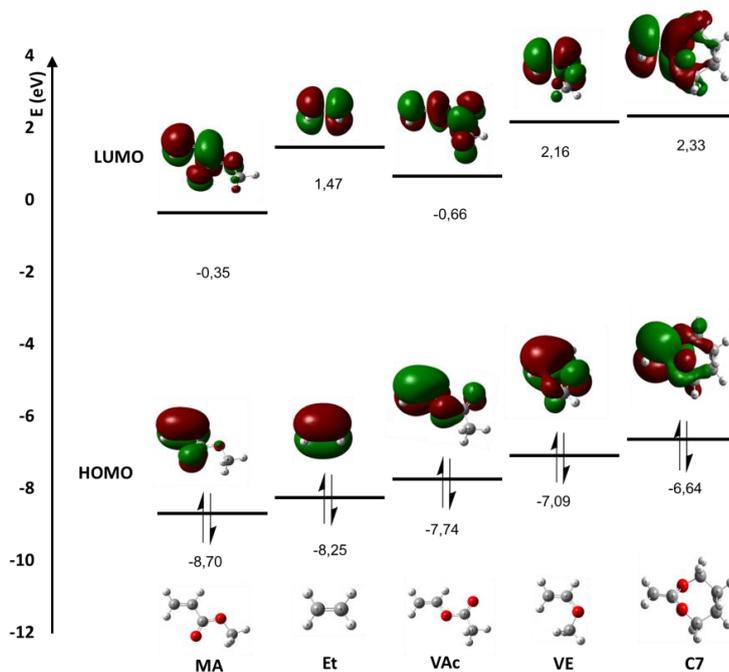


Figure 28: Orbitales frontières d'alcènes différemment substitués, calculs UBMK/6-31G(d)

Nous pouvons faire remarquer que les valeurs d'énergies des orbitales calculées ici correspondent relativement bien avec les valeurs calculées dans la littérature [86] où les énergies des HOMO sont pour le MA, l'éthylène et le VAc, respectivement de -10,72, -10,52 et -9,05eV et les LUMO sont de 0, +1,5 et +2,0eV. Ainsi, nos valeurs présentées sur la Figure 28 sont tout à fait comparables entre elles de manière relative.

♦ Les calculs effectués sur les radicaux électrophiles (**FAc[•]**) et électrophile-ambiphiles (**MEst[•]**, **EEst[•]**, **Pest[•]**) ainsi que des radicaux neutres (**Me[•]**) et nucléophiles (**MAc[•]**, **EAc[•]**, **PAC[•]**), montrent une nette différence entre les énergies des orbitales SOMO que l'on peut confronter aux énergies d'orbitales HOMO et LUMO du monomère **C7** (Figure 29).

Bien que presque égale avec l'interaction SOMO-LUMO 1α dans le cas des radicaux **EAc[•]** et **PAC[•]**, l'interaction HOMO-SOMO 1β présente néanmoins toujours le plus faible écart énergétique et ce, quelle que soit la philicité des radicaux. Ainsi, on peut considérer les CKA comme des "super nucléophiles" et les radicaux classiquement nucléophiles se comportent alors face à cette double liaison comme des radicaux faiblement électrophiles.

Ceci explique probablement la similarité des énergies d'activation pour les radicaux secondaires, qu'ils soient habituellement de type nucléophile ou électrophile-ambiphile. Dans ce schéma-là, tous les radicaux sont de type électrophile faible mais ce caractère n'est pas suffisant pour créer une interaction électrophile-nucléophile stabilisante et ainsi, les énergies d'activations sont moyennes. C'est exactement le cas qui est observé avec le radical **EEst[•]** additionnant sur le monomère acétate de vinyle [30].

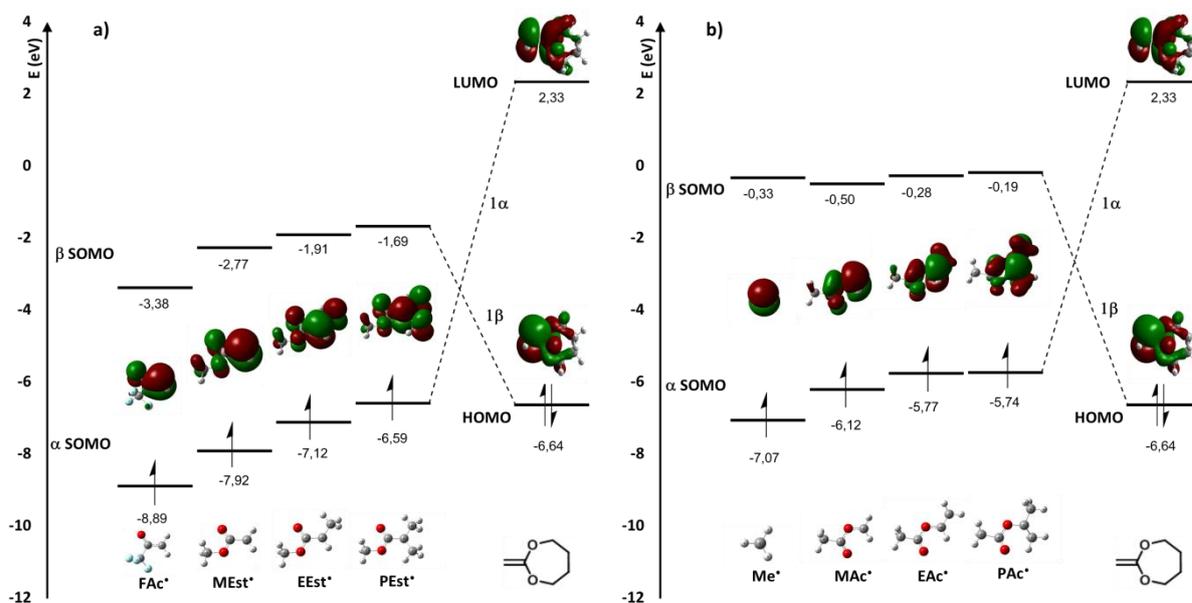


Figure 29: Orbitales frontières de radicaux présentant des philicité différentes: électrophile et électrophile-ambiphile (a); neutre et nucléophiles (b) calculs UBMK/6-31(G)d

Pour que l'addition soit favorisée par une interaction polaire des orbitales, seuls les radicaux très électrophiles en sont capables à l'instar de l'addition du radical issu de l'anhydride maléique sur l'acétate de vinyle. Dans notre cas, on observe cette interaction favorable grâce aux valeurs de barrières énergétiques calculées par DFT pour les radicaux trifluorométhylalkyle et **FAC•** et potentiellement avec le radical **MEst•** (Figure 26 et Tableau 14, p216). Ainsi, cette interaction électrophile-nucléophile se présente pour une différence entre l' α -SOMO du radical et la HOMO du monomère supérieure à 1eV.



Les valeurs calculées d'enthalpies d'activation d'addition ainsi que d'énergie des orbitales frontières ont permis de montrer que les différents radicaux, vis-à-vis des CKA extrêmement nucléophiles se comportent tous comme des électrophiles faibles présentant ainsi des interactions orbitales faibles. On peut conclure que la réactivité des radicaux **EEst•** et **EAc•** lors de leur addition sur les CKA est très proche et assez faible. Les seules interactions polaires significatives s'obtiennent lorsque les radicaux additionnants sont extrêmement électrophiles.

III.2.3. RAPPORTS DE REACTIVITE

Ainsi, la différence de $r_{\text{vinyle-CKA}}$ observée pour les deux types de copolymérisation MA-C7 et VAc-C7 ne s'explique pas véritablement par une différente capacité d'addition des radicaux sur les CKA $k_{\text{vinyle-CKA}}$ puisque l'addition des radicaux **EEst**[•] issu du MA est similaire ou meilleure que celle des radicaux **EAc**[•] issus du VAc. Ce comportement s'expliquerait donc surtout par la vitesse d'addition $k_{\text{vinyle-vinyle}}$ correspondant au k_p du co-monomère vinylique. En effet, bien que l'acétate de vinyle ait une vitesse d'homopropagation assez élevée ($8,3 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 60°C [26]) grâce à un radical fortement réactif, la vitesse d'homopropagation du MA est une des plus fortes qui soient ($2,8 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 60°C [26]) grâce à la forte réactivité du monomère. Il semble que ce soit là le point critique qui pourrait expliquer la réactivité des autres co-monomères vinyliques avec les CKA.

Ainsi, pour avoir une introduction en proportion élevée des fonctions ester dans la chaîne de polymère, deux types de copolymérisations sont envisageables:

- ◆ Si le co-monomère est de type non-activé (nucléophile); la réactivité du monomère peut alors être sensiblement identique à celle des CKA ($k_{\text{CKA-vinyle}}$ et $k_{\text{vinyle-vinyle}}$ faibles), permettant de réaliser des copolymérisations statistiques comme c'est le cas avec le VAc.
- ◆ Si le co-monomère homopolymérise mal mais présente une facilité d'addition sur les CKA, c'est à dire avec des monomères extrêmement électrophiles comme l'anhydride maléique. Les copolymérisations peuvent être alors de type alterné. Néanmoins, dans ce cas on a vu que l'ouverture des cycles n'est plus forcément garantie. Ce phénomène étant causé soit à cause de complexe à transfert de charge, soit par l'addition rapide du radical acétalyle (nucléophile) sur le co-monomère électrophile avant ouverture du cycle.

En se basant sur les calculs d'enthalpie d'activation des additions dans la partie précédente et en rajoutant des calculs concernant les additions croisés et les homopropagations, on a pu évaluer les différentes vitesses d'additions en jeu durant différentes copolymérisations et ainsi obtenir une première approximation de leurs rapports de réactivité à 70°C (Tableau 16). On considère ici que les erreurs de la méthode B3-LYP concernant la stabilisation des espèces sont systématiques comme on a pu le voir sur la Figure 26.

Tableau 16: Enthalpies d'activation d'addition calculées avec la méthode UB3-LYP/6-31G(d) (ΔH^\ddagger en kJ.mol^{-1}), vitesse d'additions correspondantes à 70°C (entre parenthèse, $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ainsi que les pseudo-rapports de réactivité calculés

MONO. ^a	1		2									
	CKA	STY	VE	VAc	VC	VDC	VP	MA	MMA	AN	CF ₃ VAc	
RAD												
1	ET [•] 	28,11 (2,2.10 ³)	15,77 (1,7.10 ⁵)	28,02 (7,6.10 ²)	23,97 (9,6.10 ³)	20,46 (3,3.10 ⁴)	15,65 (1,8.10 ⁵)	13,8 (3,4.10 ⁵)	11,23 (8,4.10 ⁵)	13,32 (4,0.10 ⁵)	9,21 (1,7.10 ⁶)	13,45 (3,8.10 ⁵)
2	STY [•] 	48,23 (6,2.10 ¹)	35,32 (5,7.10 ¹) ^b									
	VE [•] 	30,6 (2,9.10 ²)	30,72 (2,8.10 ²)									
	VAc [•] 	24,48 (2,5.10 ³)		20,27 (1,1.10 ⁴) ^c								
	VC [•] 	24,35 (2,7.10 ³)			20,81 (9,2.10 ³)							
	VDC [•] 	19,61 (4,4.10 ³)				22,08 (1,9.10 ³)						
	VP [•] 	24,52 (2,5.10 ³)					20,04 (1,2.10 ⁴)					
	MA [•] 	26,18 (9,2.10 ²)						20,68 (9,6.10 ³) ^d				
	MMA [•] 	38,1 (6,8)							30,02 (1,1.10 ²) ^e			
	AN [•] 	30,89 (2,7.10 ²)								29,78 (4,0.10 ²)		
	CF ₃ VAc [•] 	6,67 (4,1.10 ⁵)										12,05 (6,3.10 ⁴)
Rapports réact.	r calc.	$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$	0,013	0,97	0,23	0,068	0,013	0,007	0,003	0,006	0,001	0,006
	70°C	$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$	92	0,99	4,3	3,4	0,42	4,8	10	17	1,48	0,16
	r litt.	r ₁	0,021	-	~0,7	-	-	-	0,023	~0,045	-	-
	r ₂	22,6	-	~1,6	-	-	-	-	26,5	3,5-34,1	-	-

a : STY : styrène, VE : méthyléther de vinyle, VAc : acétate de vinyle, VC : chlorure de vinyle, VDC : chlorure de vinylidène, VP : vinylphosphonate, MA : acrylate de méthyle, MMA : méthacrylate de méthyle, AN : acrylonitrile, CF₃VAc : trifluorométhylacétate de vinyle, b : $k_{p,60^\circ\text{C}}=3,4.10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$; c : $k_{p,60^\circ\text{C}}=9,5.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$; d : $k_{p,60^\circ\text{C}}=2,4.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$; e : $k_{p,60^\circ\text{C}}=8,3.10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$; valeurs issus de la référence [87]

De ces estimations par le calcul, on observe que les ordres de grandeurs des rapports de réactivité issus de la littérature sont fidèles dans les cas de copolymérisations avec le styrène ($r_1=10^{-2}, r_2=10^1$), l'acétate de vinyle ($r_1=10^{-1}, r_2=10^0$), l'acrylate de méthyle et le méthacrylate de méthyle ($r_1 \leq 10^{-2}, r_2=10^1$). Ainsi, ces pseudo-rapports de réactivité confirment l'intérêt de deux co-monomères vinyliques potentiels permettant les deux types de copolymérisation efficace :

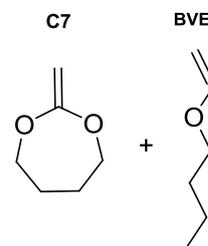
- ◆ CF_3VAc : les valeurs des deux coefficients de réactivité calculés sont proches de zéro. On s'attend donc à avoir une copolymérisation de type alterné avec les CKA. Le monomère présente une fonction acétate électro-donneur mésomère ainsi qu'un groupe CF_3 attracteur inductif. De la sorte, on n'attend pas la réalisation de complexe à transfert de charge (possible avec un groupe électro-attracteur mésomère) qui pourrait amener à une faible ouverture des cycles. En revanche, on s'attend à une forte réactivité avec les CKA grâce au groupe CF_3 .
- ◆ VE : les deux coefficients de réactivité calculés sont proches de l'unité. Ainsi, la copolymérisation avec les éthers de vinyle devrait être statistique, ce qui n'est pas étonnant puisque les monomères ont une structure extrêmement proche : les CKA ne sont en réalité que des diéthers de vinyles cycliques. Commercialement, le monomère le plus couramment employé est le butoxyéthylène (en Anglais butylvinylether - BVE).

Cette étude théorique nous a donc permis de sélectionner deux monomères qui pourraient permettre une copolymérisation efficace avec les monomères CKA à travers des comportements différents (alterné et statistique). Nous avons donc vérifié ces suppositions en réalisant La copolymérisation des monomères acétate de trifluorométhylvinyle (CF_3VAc) et butoxyéthylène (BVE) avec le monomère **C7**.

III.3. COPOLYMERISATION DU C7 AVEC LES ETHERS DE VINYLE

III.3.1. CARACTERISATION DES COPOLYMERES

L'amorceur AIBN n'étant pas très soluble dans le mélange C7-BVE, nous avons choisi d'utiliser l'amorceur DEAB (3%) et les polymérisations ont été effectuées à 70°C. Le copolymère liquide étant très difficilement précipité, le monomère résiduel a été éliminé par évaporation sous vide et a permis de caractériser le copolymère par RMN comme suit. Tout d'abord, la vérification que les polymères obtenus sont bien des polyesters est effectuée : comme on l'observe sur le spectre RMN ^{13}C de la Figure 30, le copolymère obtenu présente des pics aux alentours de 170ppm mais pas aux alentours de 100ppm. Ainsi, la présence de polyacétal issu de propagation directe est exclue.



L'étude de la microstructure a d'abord été réalisée en comparant les spectres RMN de chacun des homopolymères (voir Annexe III-2) ainsi que des copolymères puis grâce à des séquences 2D. Ainsi, la majorité des pics ont pu être attribués sur la Figure 30.

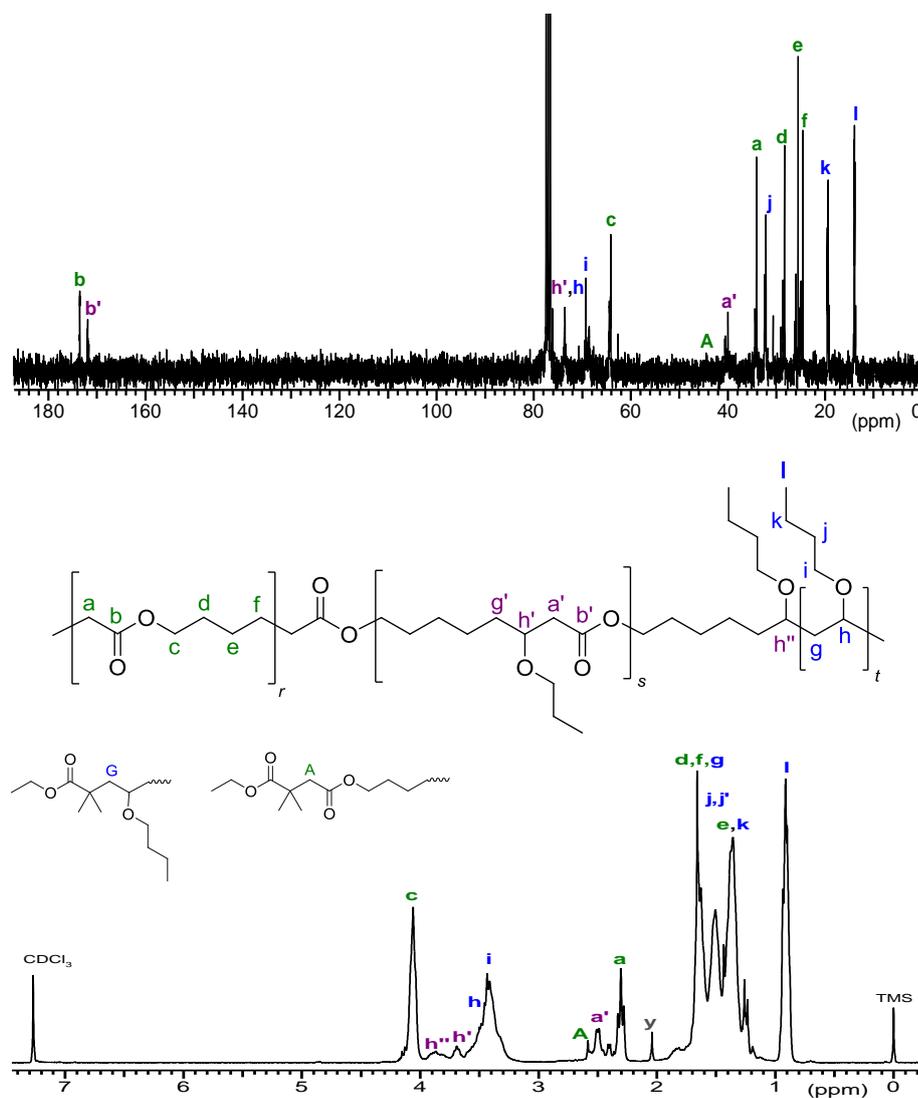


Figure 30: Spectres RMN ^1H et ^{13}C (CDCl_3) du poly(C7-BVE)_{0,55-0,45} isolé et sa structure chimique proposée

La Figure 32 permet de distinguer les pics caractéristiques des enchainements d'homopolymères de **C7** (**a**) à 2,3ppm et de BVE (**h**) autour 3,5ppm par rapport aux enchainements de copolymères (**a'**) à 2,5ppm et (**h'**) à 3,7ppm. Le détail précis des enchainements (**a'**) et (**h'**) a pu être obtenu grâce aux séquences HSQC présentées en Figure 32.

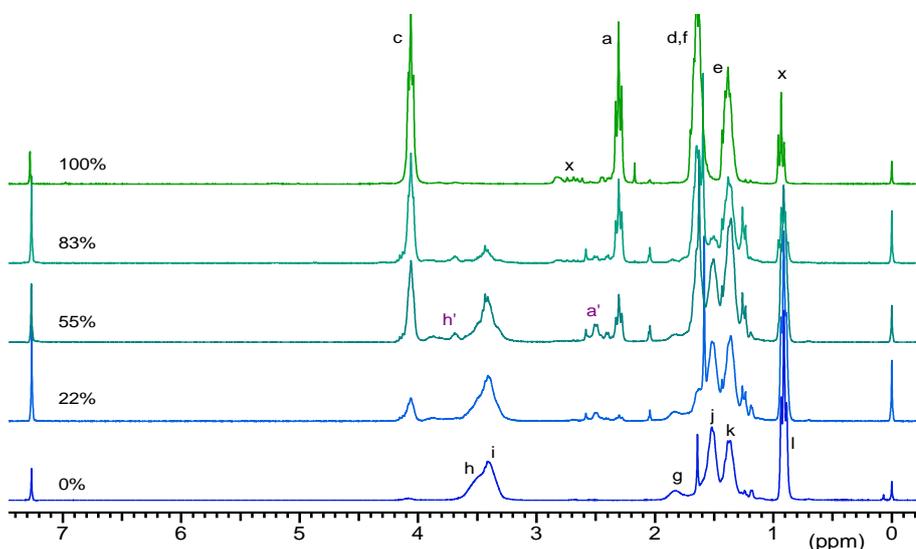


Figure 31: Spectres RMN ^1H des polymères isolés de $P(\text{C7-co-BVE})$ obtenus par polymérisation de différents pourcentages molaires initiaux en monomère **C7**

Enfin, une séquence HMBC a pu confirmer ces attributions (Figure 32) : Entre les pics d'ester à 173,5 et 171,8ppm ; le premier correspond aux esters (**b**) de l'homopoly(**C7**) puisqu'il y a une corrélation avec les protons (**f**) à 1,66ppm. On observe également une corrélation intense entre les protons (**a**) et le carbone (**b**) tandis que la corrélation du pic (**a'**) est réalisée avec le pic (**b'**) à 171,8ppm et correspondant aux esters introduits après une unité BVE. Enfin, le pic correspondant à l'esters de l'amorceur DEAB à 176,5ppm corréle avec le pic de protons (**A**) issus de l'addition du premier radical amorçant sur le **C7**.

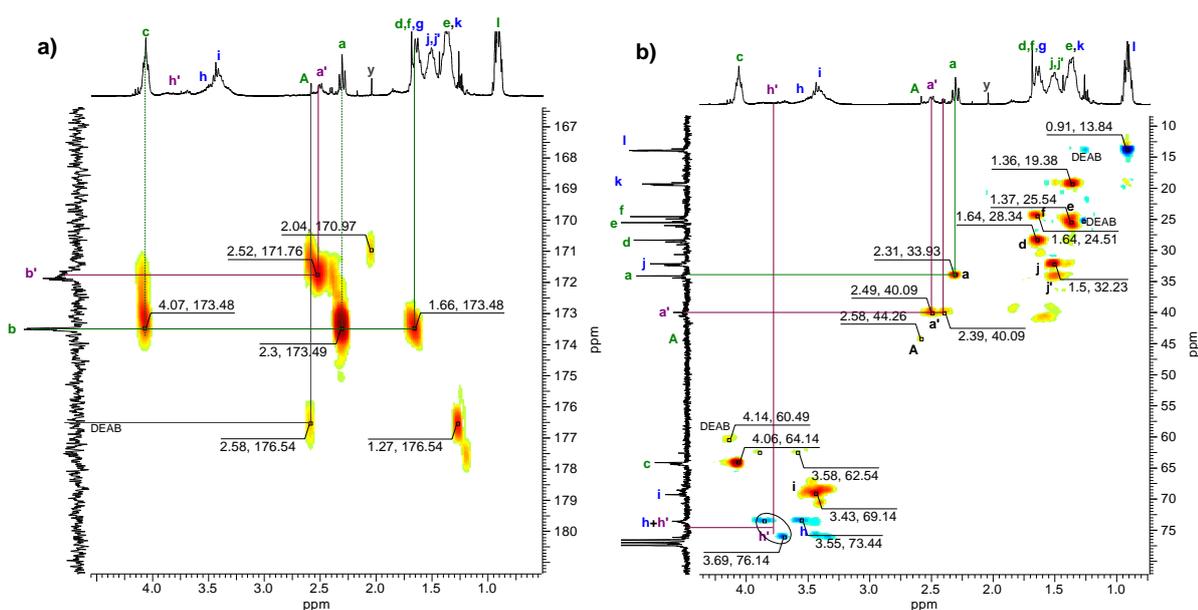
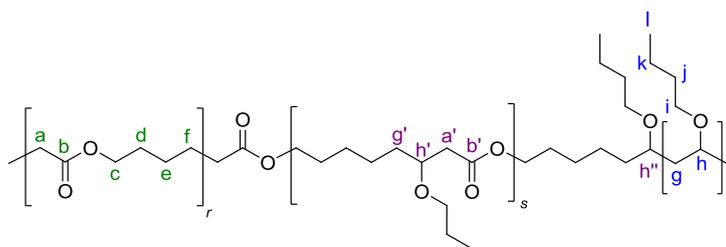


Figure 32: Séquences RMN 2D du copolymère $\text{poly}(\text{C7-BVE})_{0,55-0,46}$; HMBC zoom dans la région des esters (a) et HSQC-ED (b)



L'étude de la microstructure du polymère obtenu par spectrométrie RMN indique la présence de motifs caractéristiques d'homopolymères des 2 monomères en présence ainsi que des motifs issus de copolymérisation. Ceci serait en faveur de l'introduction des diverses unités de manière statistique dans la chaîne du polymère. Afin de confirmer ce résultat, il est nécessaire de suivre la cinétique des polymérisations.

Ne pouvant réaliser la conversion du monomère **C7** en observant directement sa consommation, la conversion des monomères est obtenue en se basant sur la quantité de polymère formé (voir partie expérimentale) ; ce qui est réalisable maintenant que nous avons la connaissance des spectres RMN. On réalise uniquement une approximation concernant les branchements qui sont considérés comme étant nuls : la zone de 2,2 à 2,8ppm utilisée contient les pics (a), (a'), (a''), (A) mais aussi les pics (i) et (g) issus des branchements. Au lieu de comptabiliser 2 protons pour l'intégration d'une unité **C7**, le pic (i) ne présente qu'un proton. Ainsi, le calcul de la conversion en **C7** peut être légèrement sous-estimé. Néanmoins, à part pour les copolymérisations à fort pourcentage en **C7**, et compte tenu des conversions atteintes, nous pouvons estimer que cette approximation est négligeable.

III.3.2. REACTIVITE

Sur la Figure 33 sont présentées les cinétiques de copolymérisation pour différentes compositions initiales en monomère **C7**. On observe que dans tous les cas, la conversion totale plafonne à environ 70%. Les vitesses de polymérisation sont sensiblement identiques pour toutes les compositions initiales puisque les plateaux de conversion sont atteints au bout de 30h environ. Ainsi, il n'y a pas de changement de réactivité globale selon le type de monomère en excès. Cette réactivité semblable est également visible lorsque l'on compare les conversions des monomères séparément : il n'y a pas de croisement des courbes. En revanche, on observe une conversion un peu plus forte et rapide du monomère BVE dans toutes les conditions.

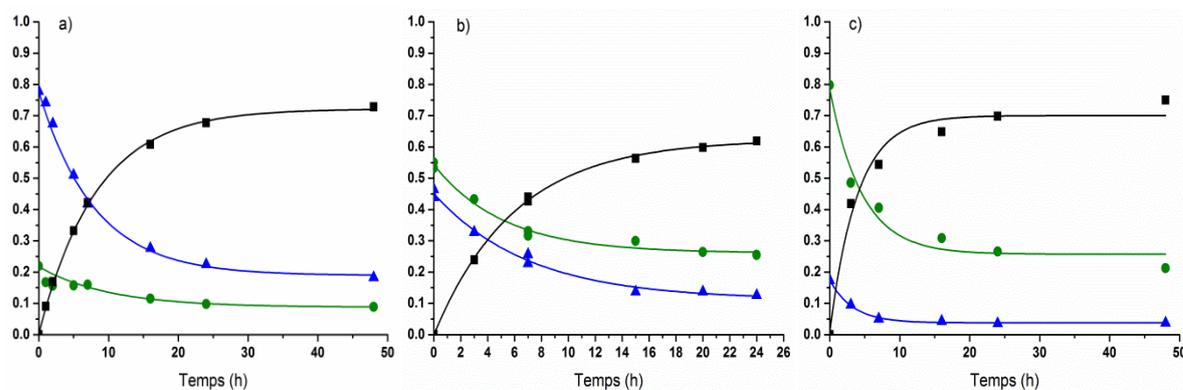


Figure 33: Conversion globale (■) et consommation des monomères BVE (▲) et C7 (●) au court du temps pour les compositions initiales en C7 de 22% (a), 55% (b), 82% (c)

A cause de la faible réactivité du BVE, les masses molaires obtenues sont relativement faibles lorsque le pourcentage en monomère **C7** est bas. Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 34 et dans le Tableau 17, les masses molaires (M_n) des copolymères sont proches des masses d'homopoly(BVE) de 3800 g.mol^{-1} avec 80% de BVE insérés au départ (4500 g.mol^{-1}) tandis qu'elles atteignent 7000 g.mol^{-1} lorsqu'il y a uniquement 20% de BVE introduits. On observe alors le même effet d'augmentation des M_w jusqu'à $90\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ comme lors de l'homopolymérisation du **C7** avec la présence d'un fort épaulement aux environs des $300\,000 \text{ g.mol}^{-1}$.

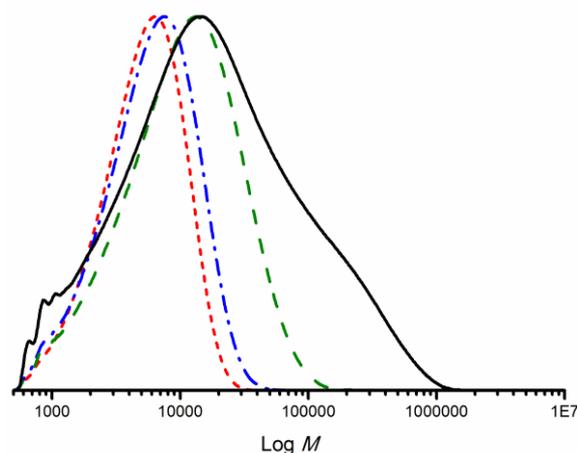


Figure 34: Chromatogrammes SEC (calibration PS) de poly(BVE) (---) et de copolymères poly(C7-co-BVE) obtenus pour des pourcentages initiaux en monomère C7 de 22% (---), 55% (---) et 82% (—).

Tableau 17: Masses molaires obtenues lors des copolymérisations de poly(C7-co-BVE), calibration PS

% C7 Init.	Temps (h)	M_n (g.mol^{-1})	M_w (g.mol^{-1})	\bar{D}
0%	1	3600	5700	1,6
	4,5	3800	6200	1,6
	45	3800	6300	1,7
22%	1	4400	6800	1,5
	2	4400	7000	1,6
	5	4100	7100	1,7
	7	4500	8500	1,9
	16	4400	8000	1,8
	24	4000	7700	1,9
	48	4200	8000	1,9
55%	3	6300	11000	1,8
	7	6100	12500	2,0
	16	6000	15400	2,5
	20	5900	15500	2,6
83%	24	5800	15800	2,7
	1	6900	11300	1,6
	2	6900	12800	1,8
	3	6600	15800	2,4
	7	6200	26000	4,2
	16	6500	49600	7,6
	24	6500	56500	8,7
	48	6900	85800	12,4

Le comportement des différentes copolymérisations du **C7** et du BVE est en tous points intermédiaire avec celui des homopolymérisations de chacun des monomères. Ainsi, nous pouvons confirmer le caractère statistique de cette copolymérisation.

III.3.3. CALCUL DES RAPPORTS DE REACTIVITE

Les rapports de réactivité sont calculés de la manière suivante. A partir des prélèvements effectués à différents temps de polymérisation pour les différentes compositions initiales, on trace la composition en monomère **C7** dans le milieu réactionnel en fonction de la conversion globale (Figure 35). Pour toutes les compositions molaires initiales, on observe un très faible enrichissement du milieu de polymérisation en monomère **C7**, ce qui montre une réactivité légèrement plus importante du monomère BVE. Toutefois, cette évolution de la composition du milieu réactionnel est quasiment nulle. Il est donc clair que l'incorporation des différentes unités monomères se fait de manière statistique.

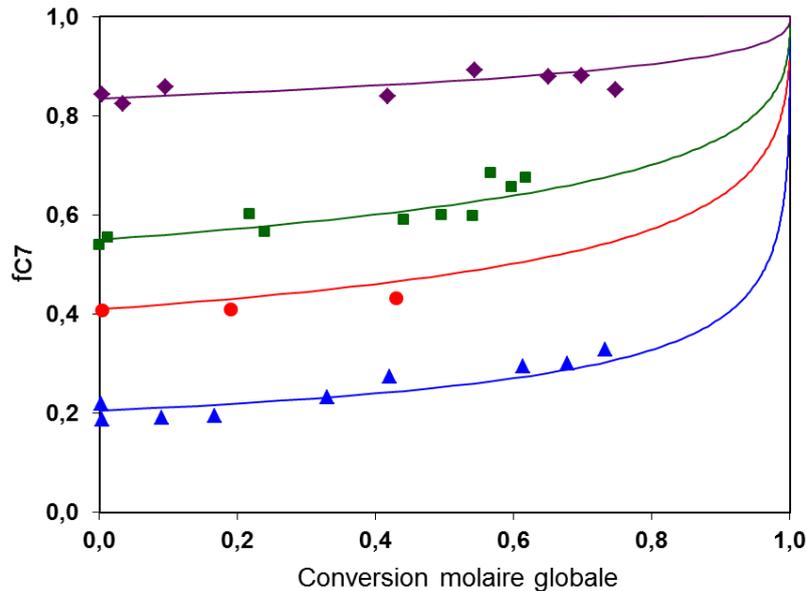


Figure 35: Composition molaire en fonction de la conversion molaire globale ; points expérimentaux et droites théoriques calculées d'après les valeurs ($r_{BVE}=1,61$; $r_{C7}=0,73$)

La procédure pour ajuster les courbes en modifiant les rapports de réactivité r_{BVE} et r_{C7} est réalisée grâce à l'approche de la somme des moindres carrés (« sum-of-squares space » - SS space)[88-91]. Pour chaque point expérimental i , on calcule une conversion globale d'après l'équation 13 reprise ici 16 :

$$Conv. \text{ globale}_{calc} = 1 - \left[\frac{f_{C7}}{(f_{C7})_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_{BVE}}{(f_{BVE})_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_{C7})_0 - \delta}{f_{C7} - \delta} \right]^\gamma \quad (16)$$

Où les paramètres α , β , γ et δ sont fonctions des rapports r_{BVE} et r_{C7} . A partir de là, on réalise la somme des moindres carrés des écarts entre la conversion globale calculée et expérimentale pour les n points expérimentaux :

$$SS(r_{BVE}, r_{C7}) = \sum_i^n (Conv. \text{ globale}_{calc,i} - Conv. \text{ globale}_{exp,i})^2 \quad (17)$$

La surface correspondant aux différents couples de rapports r_{BVE} - r_{C7} est analysée de manière à minimiser la valeur de la somme des moindres carrés $SS(r_{BVE}, r_{C7})$. Enfin, pour s'assurer de la validité statistique de l'ajustement des courbes réalisé sur les valeurs expérimentales, on vérifie que la valeur de la somme des moindres carrés rentre bien dans l'intervalle de confiance à 95% calculé d'après la formule 18 :

$$SS(r_{BVE}, r_{C7}) \leq SS(\hat{r}_{BVE}, \hat{r}_{C7}) \left(1 + \frac{p}{n-p} F_{0,05}(p, n-p) \right) \quad (18)$$

Où $F_{0,05}(p, n-p)$ est une valeur fixe issue de la distribution du test statistique F à 95% de confiance, où n correspond au nombre de points expérimentaux et p à un degré de liberté fixé à 2.

Ainsi, après avoir exploré différents couples de rapports de réactivité, pour la valeur minimale $SS(r_{BVE}, r_{C7}) = 0,6618$, inférieure à l'intervalle de confiance à 95% fixé à 0,8255 on a pu trouver les rapports de réactivité $r_{BVE}=1,61$; $r_{C7}=0,73$.

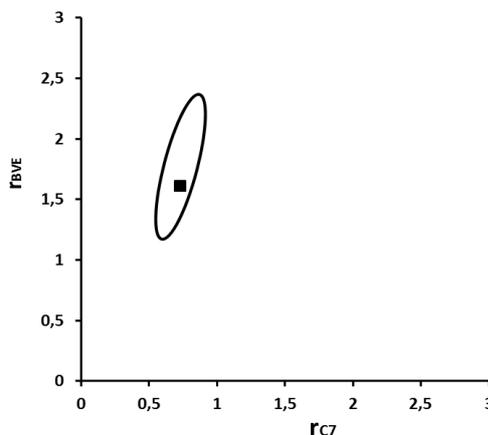


Figure 36: Intervalle de confiance à 95% et valeur optimale du rapport de réactivité

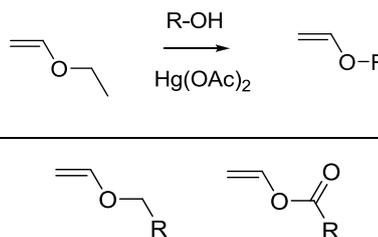
Ces rapports de réactivité sont en bon accord avec les résultats attendus pour la copolymérisation du **C7** avec le BVE ; c'est à dire des rapports de réactivité relativement proches de 1. Le BVE reste néanmoins un peu plus réactif que le monomère **C7**. Ceci n'est pas étonnant puisque le CKA est plus nucléophile que le BVE. D'autre part, ces rapports de réactivité sont en parfait accord avec ceux précédemment obtenus pour la copolymérisation du **C7** avec l'acétate de vinyle [2, 3]. Dans ces travaux, un des auteurs présente des masses plus élevées que celles que nous avons obtenues ($\approx 30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ pour 0-40% de VAc [3]). Ceci pourrait s'expliquer par une plus forte réactivité de l'acétate de vinyle par rapport au éthers de vinyle mais la comparaison de ces résultats reste à nuancer car les valeurs ont été obtenues dans le chloroforme (littérature) ou dans le THF (nos résultats) avec des calibrations PS.



Ainsi, nous proposons ici un deuxième monomère qui permet d'intégrer extrêmement bien et de manière statistique les unités CKA. De la sorte, il est également possible de réaliser des polyesters avec quelques pourcents de BVE qui s'insèrent alors tout le long de la chaîne de polymère. Puisque les masses obtenues sont plus élevées dans ce cas où il y a peu de BVE (<20%), c'est véritablement là que se trouve l'intérêt de cette copolymérisation.

III.3.4. PERSPECTIVES : COPOLYMERISATION DU C7 AVEC D'AUTRES ÉTHERS DE VINYLE

L'intérêt majeur des éthers de vinyle est la facilité avec laquelle on peut synthétiser des monomères fonctionnalisés [92, 93]. D'autre part, il existe déjà une quantité importante d'éthers de vinyles fonctionnels commerciaux. Une simple recherche sur Reaxys a permis de trouver 349 éthers de vinyles fonctionnels commerciaux tandis qu'il existe 140 esters de vinyles fonctionnels différents.



III.3.4.1. POLYESTERS FONCTIONNELS

Nous avons illustré cette possibilité de réaliser facilement des polyesters fonctionnels par copolymérisation du **C7** avec de l'éther vinylique de chloroéthyle (chloroethylvinyl ether - CEVE) pour insérer des atomes de chlore le long de la chaîne. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 37, la copolymérisation de 20% de CEVE en copolymérisation avec le monomère **C7** à 70°C avec 3% d'amorceur DEAB se déroule de la même manière que pour le BVE : La composition du milieu est quasiment constante et donc le CEVE est intégré de manière quantitative le long de la chaîne polyester. On remarquera uniquement une plus faible cinétique de polymérisation.

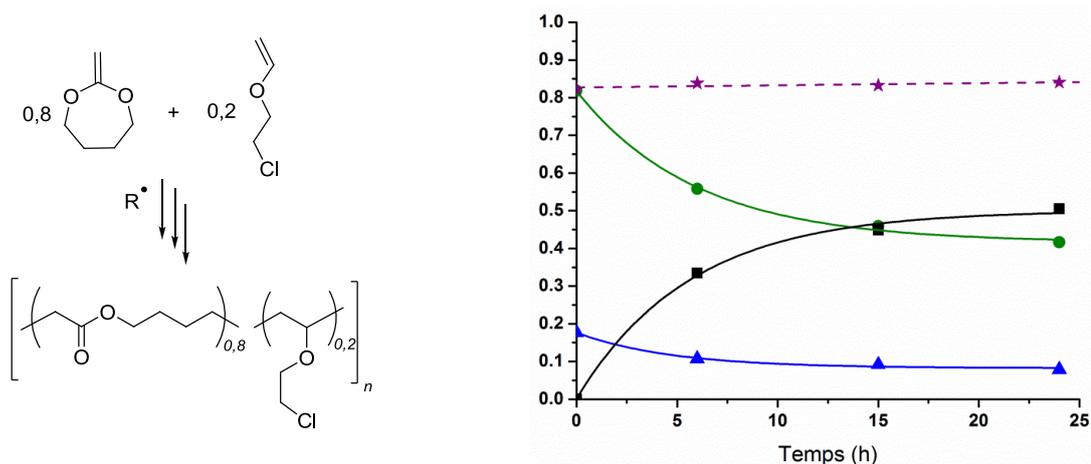


Figure 37: conversion globale (■), consommation des monomères CEVE (▲) et C7 (●), et composition du milieu de polymérisation (★) au cours du temps pour une composition initiale en C7 de 82%

Grâce à cette fonction chlore insérée simplement par copolymérisation statistique, de multiples post-fonctionnalisations sont réalisables :

◆ Nous avons tout d'abord réalisé un couplage direct du chromophore "rose bengale" par substitution nucléophile comme cela est décrit dans la littérature [94].

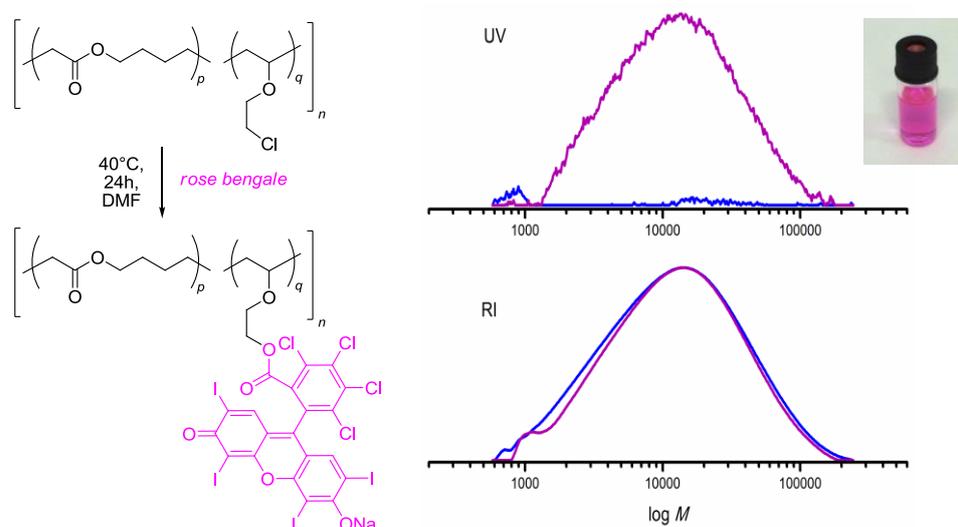


Figure 38: Chromatogrammes SEC du copolymère P(C7-co-CEVE) non fonctionnalisé (—) et fonctionnalisé avec le rose bengale (—); détection par indice de réfraction (RI) et ultraviolet (UV – $\lambda=350\text{nm}$)

La Figure 38 démontre l'efficacité de la fonctionnalisation du copolymère puisque le détecteur UV ne décèle aucune distribution de masses avant fonctionnalisation (chromatogramme bleu) tandis qu'elle est clairement observée après fonctionnalisation au "rose bengale" (chromatogramme rose). On remarque également que les distributions RI sont identiques avant et après fonctionnalisation et correspondent également très bien avec la distribution UV. On peut donc en déduire qualitativement que le chromophore a été greffé statistiquement sur toute la longueur des chaînes de polyester.

◆ D'autre part, nous avons pu substituer l'atome de chlore par une fonction azoture de manière quantitative afin de réaliser ultérieurement le greffage d'autres molécules d'intérêt grâce à la "chimie click" [95]. Les spectres infrarouge des copolymères (Figure 39) avant et après azidation démontrent la présence de la fonction azide à 2100 cm^{-1} .

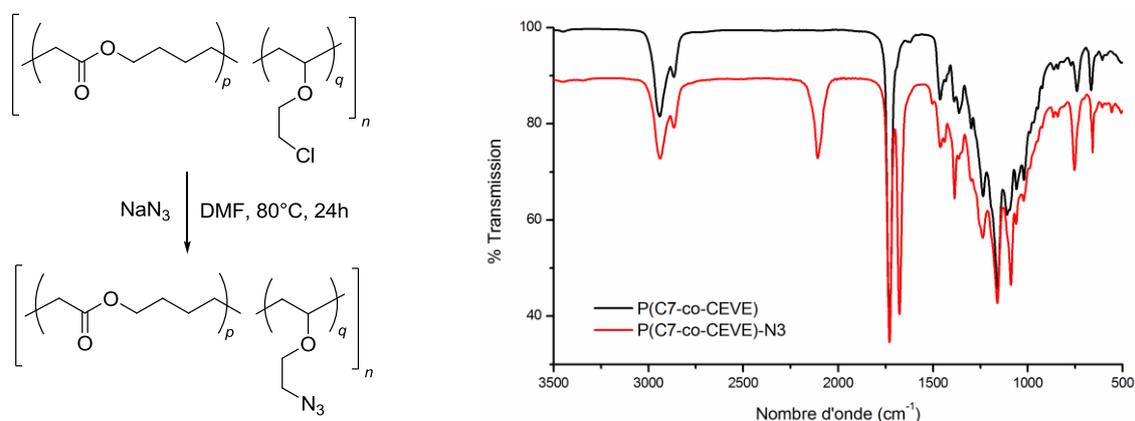


Figure 39: Spectres d'absorption infrarouge des copolymère P(C7-co-CEVE) avant (—) et après azidation (—)

En présence des alcynes correspondants, le copolymère portant les fonctions azides a pu être greffé de poly(éthylène glycol) ou encore d'une biotine permettant l'adhésion cellulaire (Figure 40) dans des conditions classiques de chimie "click" (CuBr/PMDETA, DMF, 40°C , 15h) [96]. Ce travail n'est pas plus détaillé ici car il a été réalisé par Vianney Delplace dans le cadre d'une collaboration avec le docteur Julien Nicolas et le professeur Patrick Couvreur de l'Université de Paris-Sud pour des applications pharmacologiques.

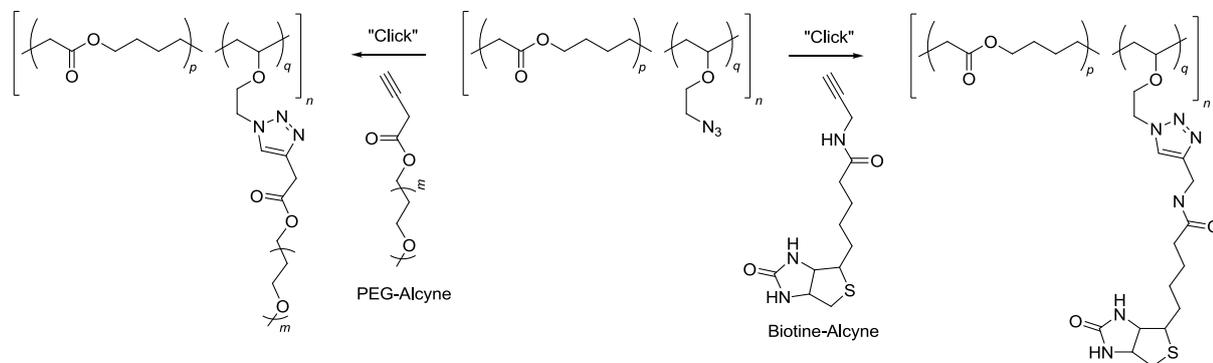


Figure 40: Synthèse de polyester greffé PEG ou biotine par chimie "click" sur le copolymère P(C7-co-CEVE)-N₃

III.3.5. CONCLUSION

Nous avons démontré que la copolymérisation des éthers de vinyle avec le monomère **C7** est possible et se déroule de manière statistique. Les rapports de réactivité ont été déterminés à $r_{\text{BVE}}=1,61$; $r_{\text{C7}}=0,73$ et nous avons illustré l'intérêt que présente cette copolymérisation avec différents exemples. Ainsi, cette copolymérisation semble une voie très prometteuse qui ouvre de nouvelles possibilités à la synthèse de polyesters par voie radicalaire et montre que cette méthode pourrait constituer une réelle alternative face à la ROP traditionnelle.



Suite au succès de la copolymérisation de type statistique à partir du CKA **C7**, nous nous sommes penché à sa copolymérisation de type alterné.

III.4. COPOLYMERISATION DU C7 AVEC LE TRIFLUOROMETHYLVINYL ACETATE

III.4.1. CARACTERISATION DU COPOLYMERE

Après avoir réalisé un test d'homopolymérisation du monomère fluoré pour déterminer les pics caractéristiques des enchainements trifluorométhylvinylacétate par RMN (voir Annexes), la première étape a consisté à caractériser le copolymère poly(C7-co-CF₃VAc) par RMN. Pour ce faire, un mélange contenant environ 50% de chacun des monomères C7 et CF₃VAc a été polymérisé à 70°C en présence de 3% d'amorceur DEAB. De la même manière que précédemment, les copolymères étant particulièrement difficiles à précipiter, ils sont ensuite séchés par évaporation des monomères résiduels.

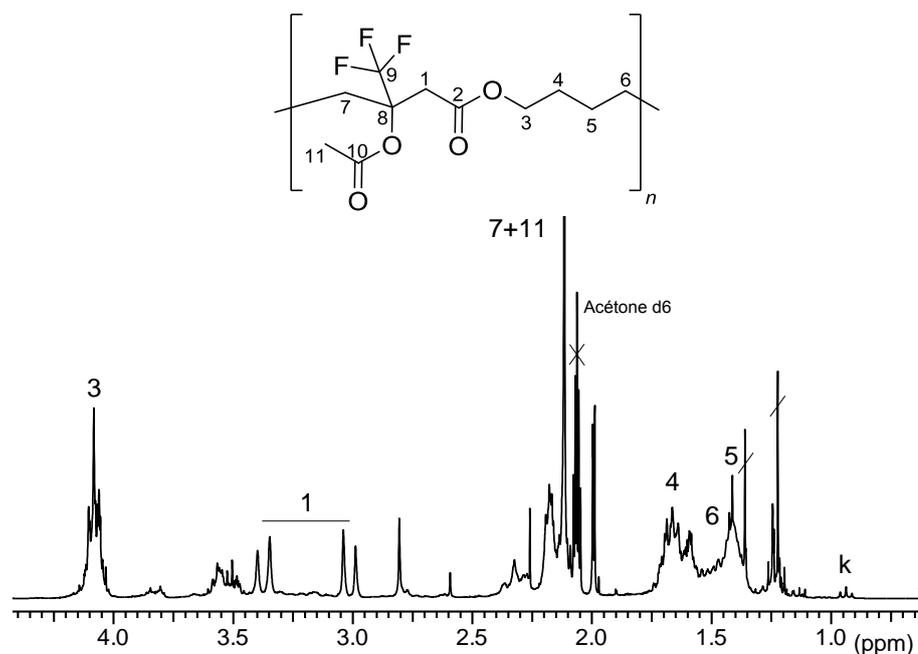
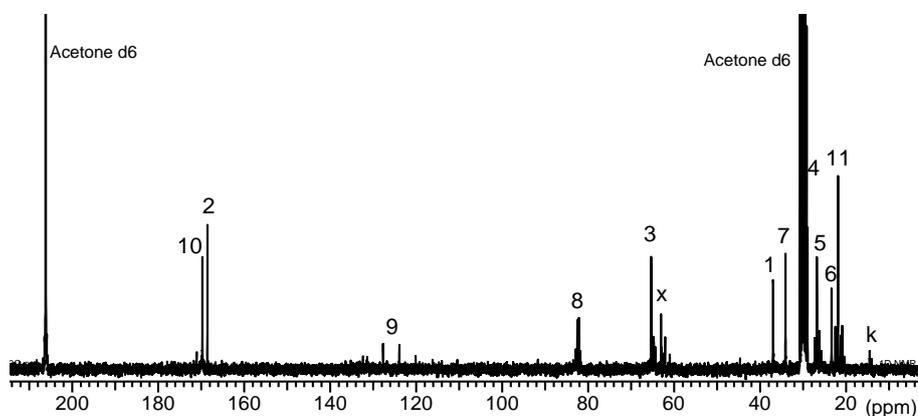
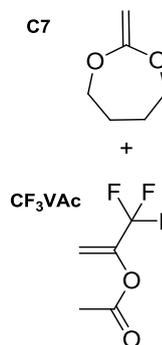
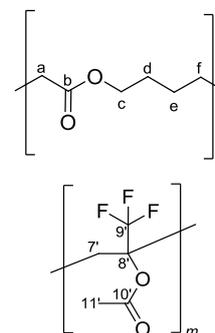


Figure 41: Spectres RMN ¹H et ¹³C dans l'acétone d₆ du copolymère obtenu d'après un rapport molaire initial [C7] : [CF₃VAc] = 0,45 : 0,55

Tout d'abord, la RMN du ^{13}C (Figure 41), révèle l'absence de pic caractéristique des acétals généralement observé aux alentours des 100ppm. D'autre part, la présence des pics vers 170ppm démontre la présence de fonctions ester. Grâce à la séquence RMN 2D HMBC, le pic à 169ppm a pu être attribué aux motifs correspondant à la polycaprolactone puisqu'il y a une corrélation entre les protons **3** et ce carbone **2** (Figure 42a). Ceci indique tout d'abord que l'ouverture des cycles **C7** est quantitative. Le deuxième pic ester à 170,2 est attribué à la fonction acétate du monomère CF_3VAC . En effet, ce pic présente une corrélation entre le carbone **10** et les protons **11** du méthyle le prouvent. On observe également un troisième pic ester de faible intensité à 171 ppm, en corrélation avec un pic ^1H à 1,98ppm mais ceux-ci n'ont pu être assignés exactement, il pourrait s'agir des motifs CF_3VAC correspondant aux bouts de chaînes amorcés, terminaux ou bien de réactions secondaires.

L'enchaînement de la structure du polymère que nous proposons (Figure 41) est de type alterné. Cette conclusion vient de différents indices. Les pics **7'** d'homopolymère de CF_3VAC sont attendus en RMN ^1H sous la forme d'une large bosse entre 2,7 et 3,7ppm et à 35ppm en RMN ^{13}C (voir Annexe III-3). D'autre part, les pics correspondant aux protons **a** de l'homopolymère de **C7** sont attendus vers les 2,3ppm sous la forme d'un triplet et le carbone correspondant à 34ppm.



La RMN ^1H du copolymère étant assez complexe, il est plus facile de s'intéresser à la zone entre 30 et 40ppm sur la carte HSQC-ED (Figure 42b). On n'observe pas les taches larges attendues pour les homopolymérisations du **C7** et du CF_3VAC mais uniquement des corrélations très spécifiques entre les pics de carbones à 34,4 et 37,3 ppm et respectivement un triplet dédoublé à 2,1-2,3ppm et un doublet dédoublé à 3,0-3,3ppm. Ceci est la preuve de l'obtention majoritaire de structures alternées. S'il y a présence d'homopolymères, ceux-ci sont probablement négligeables au vu des spectres RMN.

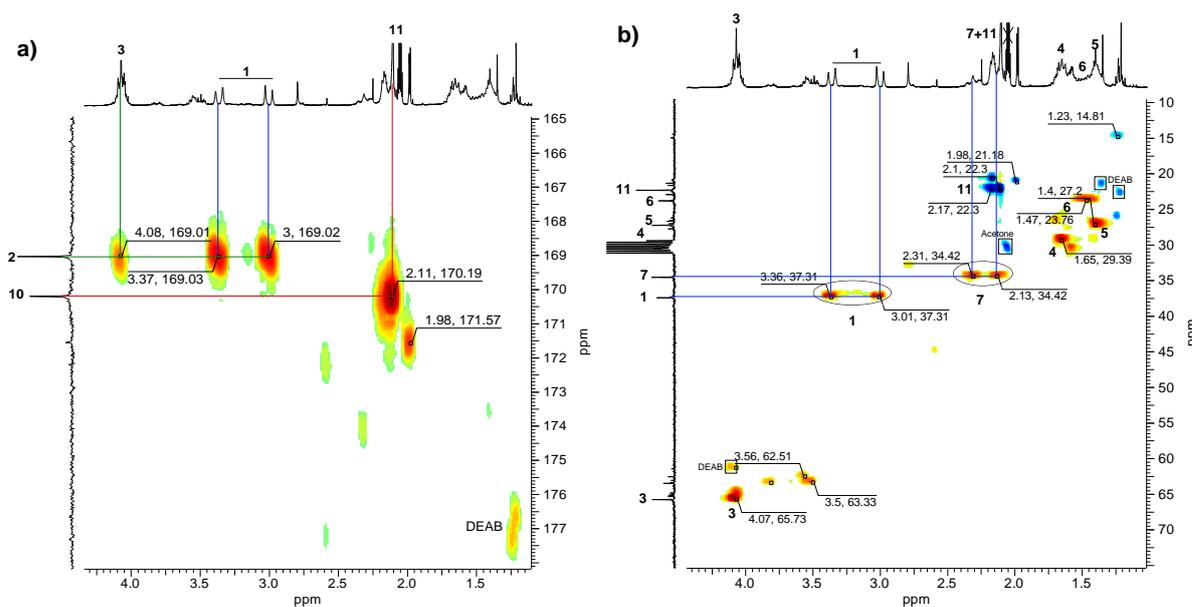


Figure 42: Séquences RMN 2D du copolymère $\text{poly}(\text{C7-CF}_3\text{VAC})_{0,45-0,55}$; HMBC zoom dans la région des esters (a) et HSQC-ED (b)

Cette conclusion est confirmée par la forte corrélation entre les protons **1** et le carbone **2** observée sur la carte HMBC (Figure 42a).

On notera que certains pics n'ont pas été assignés comme les pics à 2,81 et 1,98ppm. D'autre part, les protons entre 3,5 et 3,8ppm portés par des carbones vers 63ppm correspondent à des impuretés déjà présentes dans le monomère CF₃VAc. Enfin, la présence très faible de pics CH₃-C- à 0,9ppm correspondant aux terminaisons et transferts à partir du monomère **C7** indique que dans ces conditions, les radicaux alkyle sont peu sujets aux réactions secondaires.

Nous avons donc pu nous assurer que dans un ratio molaire relativement proche de 50-50, la copolymérisation entre le CF₃VAc et le **C7** est de type alterné, sans qu'il n'y ait de gêne à l'ouverture de cycle.

III.4.2. SUIVIS CINETIQUES DE COPOLYMERISATION

En homopolymérisation radicalaire, la réactivité du monomère CF₃VAc est connue pour être faible voire nulle [97, 98]. Les meilleurs résultats observés par Haas sont l'obtention d'oligomères avec 30% de conversion en présence de peroxyde de benzoyle à 70°C pendant 8 jours [99]. Un test de notre part a pu confirmer cette difficulté puisque la polymérisation à 70°C plafonne à 40% de conversion (Figure 43). D'autre part, nous avons vu qu'à 70°C, la polymérisation du monomère **C7** atteint un plateau de conversion vers 80% au bout d'environ 6h (Figure 43).

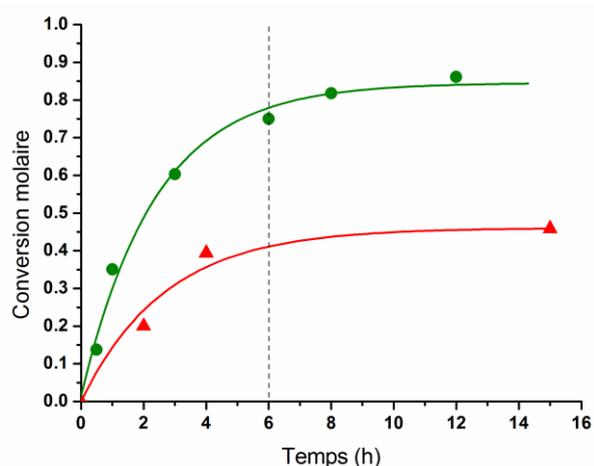


Figure 43: Conversion de CF₃VAc (▲) et **C7** (●) en homopolymérisation à 70°C, ([Monomère]₀ : [DEAB]₀ = 100:3)

Ainsi, nous avons réalisé des copolymérisations avec différents rapports molaires initiaux de **C7** et CF₃VAc et nous les avons stoppés après 6h de réaction à 70°C.

Les résultats des analyses RMN démontrent un comportement très différent lorsque la composition du milieu initial est équilibrée entre les deux monomères ou lorsqu'un des monomères est en excès par rapport à l'autre. En effet, pour des compositions initiales comportant 82 et 18% de monomères **C7**, il reste une quantité importante du monomère en excès n'ayant pas réagi au bout de 6h comme nous pouvons le voir sur la Figure 44 (pics α , β , γ , δ et ϵ). En revanche, pour la composition molaire initiale de 45% de **C7**, les monomères ont presque entièrement réagi en 6h (>85% de conversion).

Cette différence de comportement est d'autant plus marquante lorsqu'on s'intéresse à la cinétique de consommation des monomères. En effet, sur la Figure 45b, on observe que la consommation des monomères est extrêmement rapide et le plateau de conversion est quasiment atteint au bout de 2h seulement. De plus, la

conversion des monomères suit la même courbe et la conversion totale est de plus de 80%. Le système est donc fortement activé lorsque les deux monomères sont en présence.

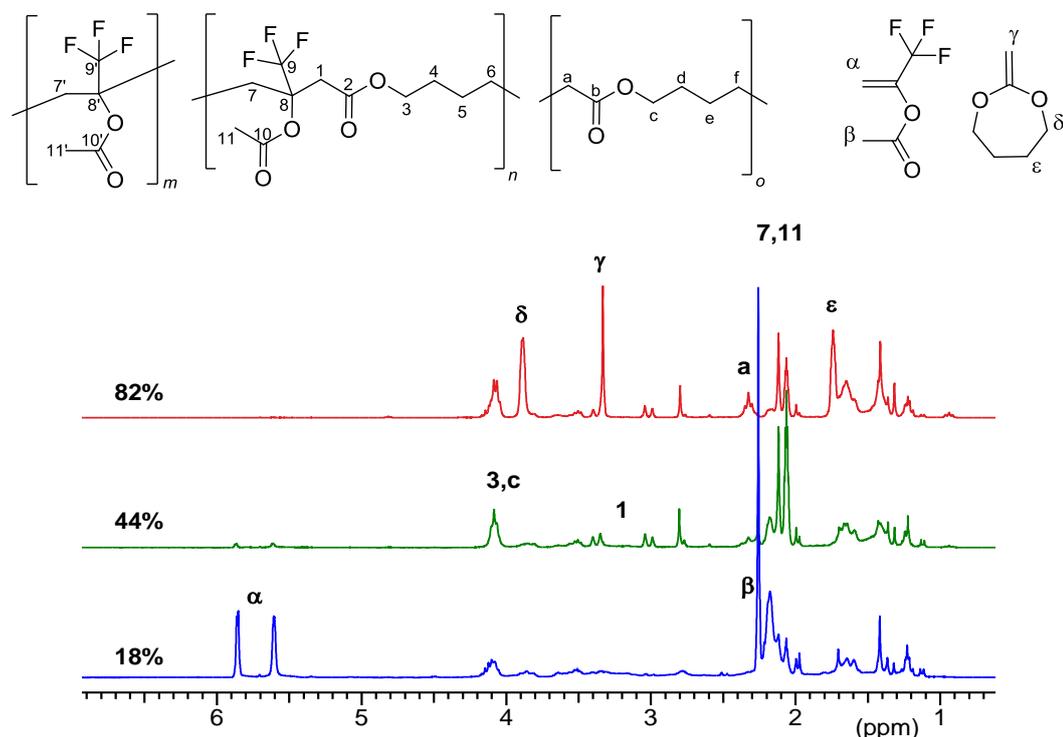


Figure 44: brut de réaction au bout de 6h de polymérisation pour différent ratio molaires initiaux en monomère C7

Cela est confirmé par les deux autres cinétiques de polymérisation (Figure 45a et Figure 45c) où l'on voit les conversions totales plafonner à 40-60% de conversion. Lorsque le **C7** est introduit en excès (Figure 45a), la copolymérisation est rapide jusqu'à la consommation du monomère CF₃VAc puis plafonne après environ 15-20% de conversion d'homopoly(**C7**) dont on voit le pic caractéristique **a** apparaître sur le spectre RMN ¹H (Figure 44). En revanche, lorsque le **C7** est introduit en défaut (Figure 45c), l'homopolymérisation du monomère CF₃VAc semble prendre le dessus, avec une conversion plus faible du monomère **C7**. Ainsi, la polymérisation n'évolue plus à partir de 40% de conversion du monomère.

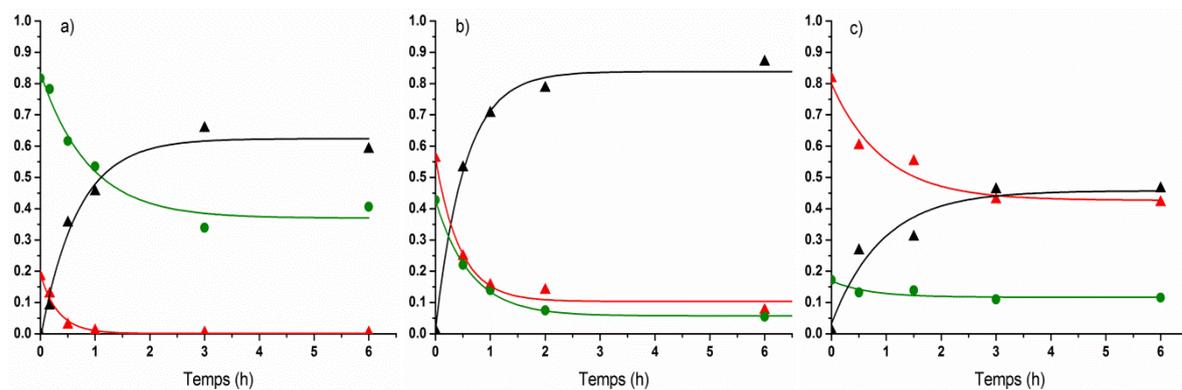


Figure 45: conversion globale (▲) et consommation des monomères CF₃VAc (▲) et C7 (●) au court du temps pour les compositions initiales en C7 de 82% (a), 45% (b) et 18% (c)

Il est important de faire remarquer que le système amorçant utilisé pour ces différentes copolymérisation est le même que celui utilisé pour l'homopolymérisation de chacun des monomères.

En s'intéressant aux masses molaires obtenues, on note que celles-ci sont bien plus élevées (M_n et M_w) lorsque la copolymérisation est amorcée avec un rapport molaire en monomères équilibré (45-55) plutôt que lorsque l'un des monomères est en excès. Ce résultat confirme là encore la meilleure réactivité de ce système. D'autre part, la dispersité augmente lorsque la quantité en monomère **C7** introduit est plus forte.

Un fait intéressant est à remarquer : les masses molaires obtenues au début des polymérisations sont plus élevées qu'à la fin. Ceci est vrai pour les valeurs de M_n comme c'est souvent le cas lorsqu'il y a des réactions de transfert mais les M_w aussi diminuent au fur et à mesure de la polymérisation (Figure 46). Ce phénomène encore inexpliqué pourrait être causé par des réactions de transfert suivis d'autres réactions secondaires menant à la rupture des chaînes ou à de la réticulation réduisant le volume hydrodynamique des chaînes.

% C7 Init.	Temps (h)	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D}
0	5	19600	29800	1,5
		21900	30600	1,4
18	0,5	12900	21000	1,6
	1	12500	20400	1,6
	3	10900	18200	1,7
45	0,5	37700	73100	1,9
	1	36700	79700	2,2
	3	15200	41900	2,8
	4	14500	44900	3,1
82	0,1	24000	52700	2,2
	0,5	18400	49700	2,7
	1	11900	54400	4,6
	3	22700	52600	2,3
	6	11100	20300	1,8

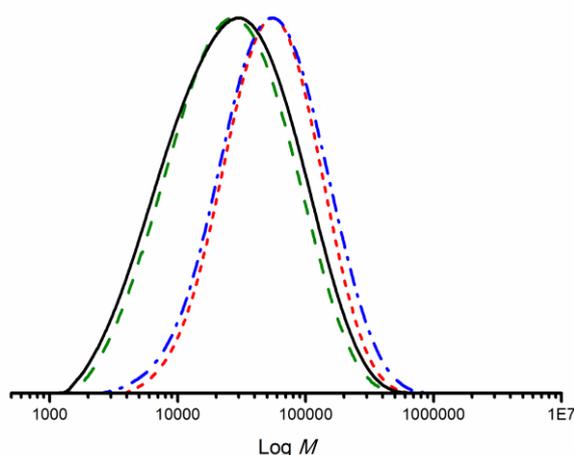


Figure 46: Masses molaires obtenues des copolymérisations entre C7 et CF₃VAc et chromatogrammes SEC typiques de début (---) et de fin (—) de copolymérisation ; calibration PS

III.4.3. CONCLUSION

Comme nous avons pu le montrer grâce à la RMN, la copolymérisation des monomères C7 et CF₃VAc est clairement de type alterné. Ainsi, les rapports de réactivité pour ces monomères sont du type $r_{C7} \approx r_{CF_3VAc} \approx 0$.

De plus nous avons pu observer la forte réactivité lorsque les monomères sont introduits à part égale dans le mélange initial. Il en résulte une vitesse de polymérisation rapide, l'obtention de hautes conversions ainsi que des masses molaires plus élevées. Puisque l'ouverture des cycles **C7** est complète, l'hypothèse d'un mécanisme zwitterionique expliquant une telle réactivité est éliminée. En effet, lors de la réalisation de complexes à transfert de charges (CTC), les monomères ne polymérisent plus l'un après l'autre mais les unités polymérisant

sont directement les CTC et ne permettent plus l'ouverture de cycle. Par conséquent, ces résultats démontrent que la réactivité des CKA est fortement améliorée lorsque les radicaux en présence sont bien choisis.

Ce type de copolymérisations peut avoir un intérêt pour la synthèse de polymères fluorés solubles dans le CO₂ supercritique [98] qui seraient par la suite entièrement hydrolysables. D'autre part, cette réactivité pourrait être mise à profit pour favoriser l'introduction de motifs ester en réalisant des ter-polymérisations avec des monomères vinyliques ne permettant pas une bonne copolymérisation avec les CKA.

Enfin, ces enseignements confirment surtout les résultats proposés par les calculs théoriques et démontrent la faculté des radicaux fluorés à additionner extrêmement bien sur les CKA. C'est ainsi une information majeure concernant la réactivité des monomères CKA.

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

◆ Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'homopolymérisation de plusieurs CKA. Nous avons pu confirmer la faible réactivité de la double liaison des CKA. Certains de ces monomères (**C7** et **C8O**) ont pu jusque-là trouver un intérêt uniquement grâce à leur radicaux propageants alkyle qui leur permettent une certaine polymérisabilité. En revanche, la forte réactivité des radicaux alkyle réduit fortement les possibilités d'utilisation de ces monomères à cause des réactions de terminaisons rapides et de la quantité élevée de réactions de transfert. Ces deux types de réactions induisent respectivement des polyesters présentant des masses molaires en nombre relativement faibles ($\approx 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ainsi que de nombreux branchements.

D'autre part, nous avons pu montrer que les monomères **C7B** et **C7B2** sont extrêmement peu réactifs du fait de leur radicaux stabilisés par des cycles aromatiques et nécessitent d'être polymérisés à haute température (respectivement 120 et 160°C) sans permettre non plus d'atteindre des masses molaires très élevées ($< 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ainsi, le monomère **C7P** proposé dans le chapitre II pour permettre une ouverture de cycle très rapide ne devrait pas non plus polymériser facilement. Ces monomères présentent en revanche l'avantage de pouvoir être utilisés avec les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, ce qui pourrait théoriquement permettre d'obtenir des conversions et des masses molaires plus élevées en réduisant les réactions de terminaisons. C'est ce qui sera développé dans le chapitre suivant.

◆ La deuxième partie de ce chapitre, consacrée à la copolymérisation de monomères vinyliques usuels avec les CKA nous a permis tout d'abord de rationaliser leur comportement jusqu'alors incompris face à des monomères activés ou non. Une copolymérisation efficace des CKA n'est donc atteignable qu'avec des co-monomères non activés ou bien par copolymérisation alternée. Ainsi, nous avons pu déterminer les rapports de réactivité entre le monomère **C7** avec le butoxyéthylène (BVE) et démontrer un mode de copolymérisation quasiment statistique ($r_{\text{BVE}}=1,61$; $r_{\text{C7}}=0,73$). Ceci ouvre la voie à de nombreuses possibilités d'applications dont la fonctionnalisation de polyesters aliphatiques par simple copolymérisation de CKA avec des éthers de vinyles.

En outre, la copolymérisation du monomère **C7** avec l'acétate de trifluorométhyl vinyle (CF_3VAc) nous a permis d'observer un système alterné présentant une très forte réactivité, confirmant l'intérêt de groupes CF_3 pour accélérer l'addition de radicaux sur les CKA.

◆ Grâce à ces différentes données, on peut désormais s'intéresser à la conception de monomères propageants plus facilement que les monomères existants, tout en diminuant les réactions de transfert et de terminaison. Dans cette optique, la structure la plus favorable correspondrait à des monomères présentant des

groupements fonctionnels électro-attracteurs introduits soit dans le cycle (Figure 47a), soit en substituant pendant (Figure 47b,c). Dans le premier cas, les radicaux formés seraient de type primaire et permettraient probablement une vitesse d'addition inégale. Ce type de monomère comporterait nécessairement des cycles à 6-7 chaînons minimum et il faudrait également porter attention à la géométrie de telles structures pour s'assurer d'une bonne ouverture de cycle (voir chapitre II). La vitesse de polymérisation de nouveaux monomères portant un radical électrophile secondaire comme la structure de type b (Figure 47) devrait également être bien plus rapide. En revanche pour la structure de type c (Figure 47), les résultats sont incertains car les calculs effectués jusqu'alors avec des radicaux tertiaires sont contradictoires. Pour en savoir plus, il serait bon de clarifier les rapports de réactivité entre les CKA et le MMA ou bien faire d'autres calculs théoriques avec des méthodes poussées.

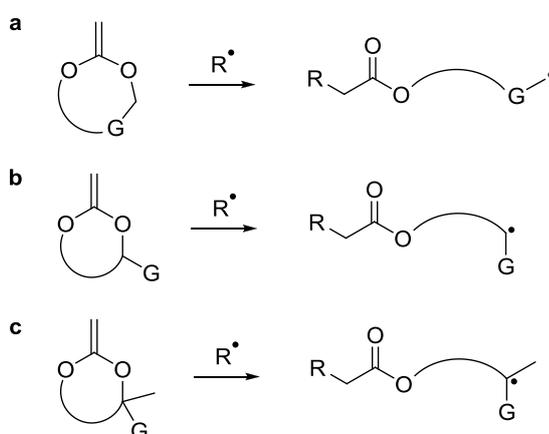
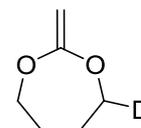
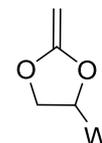


Figure 47: Design de monomères CKA potentiellement très réactifs

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les substituants électro-attracteurs favorisent l'ouverture de cycle tandis que ce n'est pas le cas des substituants électro-donneurs. Ainsi, les monomères présentant des substituants électro-attracteurs (W) sont envisageables pour des cycles à 5 chaînons. En revanche, pour s'assurer d'une ouverture de cycle totale, la présence de substituants électro-donneurs nécessiterait l'utilisation de cycle à 7 chaînons minimums. Ce serait le cas pour l'introduction d'un groupement CF_3 , probablement très favorable à une forte propagation.



Ainsi, le développement de tels monomères devrait théoriquement permettre d'augmenter considérablement les masses molaires atteignables en homopolymérisation mais également de réaliser des copolymérisations plus efficaces avec les monomères vinyliques activés. Malheureusement, le temps ne nous a pas laissé la possibilité d'aller plus loin dans ce sens.

V. BIBLIOGRAPHIE

1. Huang, J., R. Gil, and K. Matyjaszewski, *Synthesis and characterization of copolymers of 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and n-butyl acrylate*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 11698–11706
2. Agarwal, S., et al., *Synthesis of Degradable Materials Based on Caprolactone and Vinyl Acetate Units Using Radical Chemistry*. *Polymer Journal*, 2009. **41**(8): p. 650-660.
3. Undin, J., et al., *Random introduction of degradable linkages into functional vinyl polymers by radical ring-opening polymerization, tailored for soft tissue engineering*. *Polymer Chemistry*, 2012. **3**(5): p. 1260-1266.
4. Bailey, W.J., Z. Ni, and S.-R. Wu, *Synthesis of Poly- ϵ -Caprolactone via a Free Radical Mechanism. Free Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-Dioxepane*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1982. **20**: p. 3021-3030.
5. Bailey, W.J., S.-R. Wu, and Z. Ni, *Free Radical Ring-Opening Polymerization of 4-n-Hexyl- and 4-n-Decyl-2-methylene-1,3-dioxolanes*. *Journal of Macromolecular Science - Chemistry*, 1982. **A18**(6): p. 973-986.
6. Bailey, W.J., S.-R. Wu, and Z. Ni, *Synthesis and Free Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane*. *Makromol. Chem.*, 1982. **183**: p. 1913-1920.
7. Jin, S. and K.E. Gonsalves, *Synthesis and characterization of functionalized poly(ϵ -caprolactone) copolymers by free-radical polymerization*. *Macromolecules*, 1998. **31**(4): p. 1010-1015.
8. Jin, S. and K.E. Gonsalves, *A Study of the Mechanism of the Free-Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-dioxepane*. *Macromolecules*, 1997. **30**(10): p. 3104-3106.
9. Sun, L.F., R.X. Zhou, and Z.L. Liu, *Synthesis and Enzymatic Degradation of 2-Methylene-1,3-dioxepane and Methyl Acrylate Copolymers*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2003. **41**: p. 2898–2904.
10. Undin, J., et al., *Synthesis of Amorphous Aliphatic Polyester-Ether Homo- and Copolymers by Radical Polymerization of Ketene Acetals*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2010. **48**: p. 4965-4973.
11. Roberts, G.E., et al., *Radical Ring-Opening Copolymerization of 2-Methylene 1,3-Dioxepane and Methyl Methacrylate: Experiments Originally Designed To Probe the Origin of the Penultimate Unit Effect*. *Macromolecules*, 1999. **32**: p. 1332-1340.
12. Buback, M., et al., *Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 1 Propagation rate coefficient for styrene*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995. **196**: p. 3267-3280.
13. Beuermann, S., et al., *Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2 Propagation rate coefficients for methyl methacrylate*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997. **198**: p. 1545-1560.
14. Morris, L.M., T.P. Davis, and R.P. Chaplin, *An assessment of the copolymerization reaction between styrene and 2-methylene-1,3-dioxepane*. *Polymer*, 2001. **42**: p. 495-500.
15. Bailey, W.J. and B. Gapud, *SYNTHESIS OF BIODEGRADABLE POLYETHYLENE*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1984. **187**(APR): p. 116-POLY.
16. Endo, T., et al., *Ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane*. *Makromol. Chem.*, 1985. **186**: p. 1543-1548.
17. Wickel, H., S. Agarwal, and A. Greiner, *Homopolymers and Random Copolymers of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Methyl Methacrylate: Structural Characterization Using 1D and 2D NMR*. *Macromolecules* 2003. **36**: p. 2397-2403.
18. Tzoganakis, C., J. Vlachopoulos, and A.E. Hamielec, *PRODUCTION OF CONTROLLED-RHEOLOGY POLYPROPYLENE RESINS BY PEROXIDE PROMOTED DEGRADATION DURING EXTRUSION*. *Polymer Engineering and Science*, 1988. **28**(3): p. 170-180.
19. Moad, G., *The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion*. *Progress in polymer Science*, 1999. **24**(1): p. 81-142.
20. Pérez, C.J., et al., *Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide*. *Polymer*, 2002. **43**(9): p. 2711-2720.
21. Hendry, D.G., et al., *A Critical Review of H-Atom Transfer in-the Liquid Phase: Chlorine Atom, Alkyl, Trichloromethyl, Alkoxy, and Alkylperoxy Radicals*. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1974. **3**(4).
22. Nwabunma, D., T. Kyu, and Editors, *Polyolefin Blends*. 2008: John Wiley & Sons, Inc. 667 pp.
23. Lemiègre, L., et al., *Synthesis of α,β -unsaturated dioxanes, dioxolanes and dioxepanes by trans-acetalisation of dimethylacetals with meso or C2-symmetrical 1,2-, 1,3- and 1,4-diols*. *Tetrahedron*, 2004. **60**: p. 415-427.
24. Hendry, D.G., M.E. Hill, and H.M. Peters, *Solid Polymers Thermally Degradable To Flowable*

- Compositions - US Patent 3,909,497*. 1975, Stanford Research Institute.
25. Fischer, H. and L. Radom, *Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes—An Experimental and Theoretical Perspective*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. **40**(8): p. 1340-1371.
26. Moad, G. and D.H. Solomon, *THE CHEMISTRY OF RADICAL POLYMERIZATION, SECOND FULLY REVISED EDITION*. 2006: Elsevier Science.
27. Noble, B.B. and M.L. Coote, *First principles modelling of free-radical polymerisation kinetics*. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2013. **32**(3): p. 467-513.
28. Hiorns, R., *Polymer Handbook, 4th edn, Edited by J Brandup, EH Immergut and EA Grulke, Associate Editors A Abe and DR Bloch, John Wiley and Sons, New York, 1999, pp 2250*. . *Polymer International*. Vol. 49. 2000: John Wiley & Sons, Ltd. 807-807.
29. <http://www.wako-chem.co.jp/specialty/oilazo/VAm-111.htm>.
30. Odian, G., ed. *Principles of Polymerization, 4th Edition*. 2004, John Wiley & Sons: New Jersey. 832.
31. Buback, M., et al., *Initiator efficiencies in 2,2'-azoisobutyronitrile-initiated free-radical polymerizations of styrene*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1994. **195**(6): p. 2117-2140.
32. Matheson, M.S., et al., *Rate Constants in Free Radical Polymerization. III. Styrene*. *Journal of the American Chemical Society*, 1951. **73**(4): p. 1700-1706.
33. Chauvin, F., et al., *Nitroxide-mediated polymerization: The pivotal role of the $k(d)$ value of the initiating alkoxyamine and the importance of the experimental conditions*. *Macromolecules*, 2006. **39**(16): p. 5238-5250.
34. Michael, B., et al., *Termination Kinetics of Dibutyl Itaconate Free-Radical Polymerization Studied via the SP-PLP-ESR Technique*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005. **206**(3): p. 333-341.
35. Mayo, F.R. and F.M. Lewis, *Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*. *Journal of the American Chemical Society*, 1944. **66**(9): p. 1594-1601.
36. Fineman, M. and S.D. Ross, *Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization*. *Journal of Polymer Science*, 1950. **5**(2): p. 259-262.
37. McFarlane, R.C., P.M. Reilly, and K.F. O'Driscoll, *Comparison of the precision of estimation of copolymerization reactivity ratios by current methods*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1980. **18**(1): p. 251-257.
38. Kelen, T. and F. Tudos, *Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method*. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1975. **9**(1): p. 1-27.
39. Skeist, I., *Copolymerization: the Composition Distribution Curve*. *Journal of the American Chemical Society*, 1946. **68**(9): p. 1781-1784.
40. Meyer, V.E. and G.G. Lowry, *Integral and differential binary copolymerization equations*. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1965. **3**(8): p. 2843-2851.
41. Wu, B. and R.W. Lenz, *Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of copolymers of 2-methylene-1,3-dioxepane with ethylene and with styrene*. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1998. **6**(1): p. 23-29.
42. Bailey, W.J., et al., *SYNTHESIS OF FUNCTIONALLY-TERMINATED OLIGOMERS BY FREE-RADICAL RING-OPENING POLYMERIZATION*. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, 1984. **A21**(8-9): p. 979-995.
43. Hiraguri, Y. and Y. Okiwa, *Synthesis of Copolymers Composed of 2-Methylene-1,3,6-trioxocane and Vinyl Monomers and Their Enzymatic Degradation*. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 1993. **31**: p. 3159-3163.
44. Yuan, J.-Y. and C.-Y. Pan, *"Living" free radical ring-opening copolymerization of 4,7-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxepane and conventional vinyl monomers*. *European Polymer Journal*, 2002. **38**: p. 2069-2076.
45. Wickel, H. and S. Agarwal, *Synthesis and Characterization of Copolymers of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Styrene*. *Macromolecules*, 2003. **36**(16): p. 6152-6159.
46. Agarwal, S., *Radical ring opening and vinyl copolymerization of 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene with 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane: Synthesis and structural characterization using 1D and 2D NMR techniques*. *Journal of Polymer Research*, 2006. **13**(5): p. 403-412.
47. Xiao, N.Y., et al., *PREPARATION OF WELL-DEFINED AND DEGRADABLE ALDEHYDE-FUNCTIONALIZED GLYCOPOLYMERIC NANOSPHERES*. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(8): p. 818-824.
48. Agarwal, S., *Microstructural characterisation and properties evaluation of poly (methyl methacrylate-co-ester)s*. *Polymer Journal*, 2007. **39**(2): p. 163-174.

49. Grabe, N., Y. Zhang, and S. Agarwal, *Degradable Elastomeric Block Copolymers Based on Polycaprolactone by Free-Radical Chemistry*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011. **212**: p. 1327–133.
50. Lutz, J.F., et al., *Biocompatible, thermoresponsive, and biodegradable: Simple preparation of "all-in-one" biorelevant polymers*. *Macromolecules*, 2007. **40**(24): p. 8540-8543.
51. Agarwal, S. and L.Q. Ren, *Polycaprolactone-Based Novel Degradable Ionomers by Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-dioxepane*. *Macromolecules*, 2009. **42**(5): p. 1574-1579.
52. Zhang, Y., A. Aigner, and S. Agarwal, *Degradable and Biocompatible Poly(N,N-dimethylaminoethyl Methacrylate-co-caprolactone)s as DNA Transfection Agents*. *Macromolecular Bioscience*, 2013. **13**(9): p. 1267-1275.
53. Zhang, Y., et al., *Design and Biophysical Characterization of Bioresponsive Degradable Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) Based Polymers for In Vitro DNA Transfection*. *Biomacromolecules*, 2012. **13**(2): p. 313-322.
54. Undin, J., A. Finne-Wstrand, and A.C. Albertsson, *Copolymerization of 2-Methylene-1,3-dioxepane and Glycidyl Methacrylate, a Well-Defined and Efficient Process for Achieving Functionalized Polyesters for Covalent Binding of Bioactive Molecules*. *Biomacromolecules*, 2013. **14**(6): p. 2095-2102.
55. Jin, Q., S. Maji, and S. Agarwal, *Novel amphiphilic, biodegradable, biocompatible, cross-linkable copolymers: synthesis, characterization and drug delivery applications*. *Polymer Chemistry*, 2012. **3**(10): p. 2785-2793.
56. Zhang, Y., et al., *Biocompatible and degradable poly(2-hydroxyethyl methacrylate) based polymers for biomedical applications*. *Polymer Chemistry*, 2012. **3**(10): p. 2752-2759.
57. Ren, L., C. Speyerer, and S. Agarwal, *Free-Radical Copolymerization Behavior of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Methacrylic Acid via the in Situ Generation of 3-Methyl-1,5-dihydrobenzo[e][1,3]dioxepin-3-yl Methacrylate and 2-(Acetoxymethyl)benzyl Methacrylate*. *Macromolecules*, 2007. **40**(22): p. 7834-7841.
58. Maji, S., M.Y. Zheng, and S. Agarwal, *Functional Degradable Polymers via Radical Ring-Opening Polymerization and Click Chemistry*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011. **212**(23): p. 2573-2582.
59. Sun, L.F., R.X. Zhuo, and Z.L. Liu, *Studies on the synthesis and properties of temperature responsive and biodegradable hydrogels*. *Macromolecular Bioscience*, 2003. **3**(12): p. 725-728.
60. Ren, L. and S. Agarwal, *Synthesis, Characterization, and Properties Evaluation of Poly[(N-isopropylacrylamide)-co-ester]s*. *Macromol. Chem. Phys.*, 2007. **208**: p. 245–253.
61. Hiraguri, Y. and Y. Tokiwa, *Synthesis of thermosensitive polymers having enzymatic degradability*. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2002. **4**(2): p. 122-124.
62. Galperin, A., T.J. Long, and B.D. Ratner, *Degradable, Thermo-Sensitive Poly(N-isopropyl acrylamide)-Based Scaffolds with Controlled Porosity for Tissue Engineering Applications*. *Biomacromolecules*, 2010. **11**(10): p. 2583-2592.
63. Siegwart, D.J., et al., *Synthesis, characterization, and in vitro cell culture viability of degradable poly(N-isopropylacrylamide-co-5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane)-based polymers and crosslinked gels*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2008. **87A**(2): p. 345-358.
64. Hiraguri, Y. and Y. Tokiwa, *Synthesis of photodegradable polymers having biodegradability and their biodegradations and photolysis*. *Macromolecules*, 1997. **30**(12): p. 3691-3693.
65. Cho, I. and B.J. Lee, *EXPLORATORY RING-OPENING POLYMERIZATION .11. COPOLYMERIZATION OF 2-METHYLENE-4-PHENYL-1,3-DIOXOLANE WITH ELECTRON-DEFICIENT VINYL MONOMERS*. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters*, 1984. **22**(9): p. 487-490.
66. Agarwal, S. and R. Kumar, *Synthesis of High-Molecular-Weight Tulipalin-A-Based Polymers by Simple Mixing and Heating of Comonomers*. *Macromol. Chem. Phys.*, 2011. **212**(6): p. 603-612.
67. Borkar, S., A. Sen, and J.R. Shallenberger, *Alternating polyester/fluoroalkene copolymers: Combining high hydrophobicity with degradability*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2006. **44**(3): p. 1225-1232.
68. Hiraguri, Y., K. Katase, and Y. Tokiwa, *Synthesis of biodegradable detergent builder by alternating copolymerization of 2-methylene-1,3,6-trioxocane and maleic anhydride*. *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, 2007. **44**(7-9): p. 893-897.
69. Hiraguri, Y. and Y. Tokiwa, *Synthesis of a novel water-soluble copolymer composed of 2-methylene-1,3,6-trioxocane and N-vinyl 2-pyrrolidone and its enzymatic degradation*. *Clean Products and Processes*, 2001. **3**(3): p. 303-306.
70. Choi, S., et al., *Preparation of fine particles of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-2-methylene-1,3-dioxepane) using supercritical antisolvent*.

- Journal of Supercritical Fluids, 2006. **37**(3): p. 287-291.
71. Agarwal, S., et al., *Synthetic Route and Characterization of Main Chain Ester-Containing Hydrolytically Degradable Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-Based Polycations*. *Macromol. Chem. Phys.*, 2010. **211**(8): p. 905-915.
 72. Viehe, H.G., Z. Janousek, and R. Merenyi, *Substituent Effects in Radical Chemistry*. *Nato Science Series C* vol.189. 1987: Springer Netherlands.
 73. Benammar, R., *Contribution à la Synthèse de Polymères Biodégradables - Polymérisation Radicalaire d'Acétals de Cétènes dérivés du Glucose et de l'Acide Tartrique - Essais de Biodégradation* 1998, Université d'Aix-Marseille 1: Marseille.
 74. Jenkins, A.D., *Interpretation of reactivity in radical polymerization—Radicals, monomers, and transfer agents: Beyond the Q-e scheme*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999. **37**(2): p. 113-126.
 75. Ingold, C.K., *Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions*. *Chemical Reviews*, 1934. **15**(2): p. 225-274.
 76. Yamada, B. and P.B. Zetterlund, *General Chemistry of Radical Polymerization*, in *Handbook of Radical Polymerization*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. 117-186.
 77. Hansch, C., A. Leo, and R.W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. *Chemical Reviews*, 1991. **91**(2): p. 165-195.
 78. Heberger, K. and A. Lopata, *Assessment of nucleophilicity and electrophilicity of radicals, and of polar and enthalpy effects on radical addition reactions*. *Journal of Organic Chemistry*, 1998. **63**(24): p. 8646-8653.
 79. De Vleeschouwer, F., et al., *Electrophilicity and Nucleophilicity Index for Radicals*. *Organic Letters*, 2007. **9**(14): p. 2721-2724.
 80. Wu, J.Q., I. Beranek, and H. Fischer, *Absolute Rate Constants for the Addition of Cyanomethyl ($\cdot\text{CH}_2\text{CN}$) and (tert-Butoxy)carbonylmethyl ($\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) radicals to alkenes in solution*. *Helvetica Chimica Acta*, 1995. **78**(1): p. 194-214.
 81. Giese, B., J. He, and W. Mehl, *POLAR EFFECTS IN RADICAL-ADDITION REACTIONS - BORDERLINE CASES*. *Chemische Berichte-Recueil*, 1988. **121**(11): p. 2063-2066.
 82. Baciocchi, E., B. Floris, and E. Muraglia, *REACTIONS OF FERROCENE AND ACETYLFERROCENE WITH CARBON-CENTERED FREE-RADICALS*. *Journal of Organic Chemistry*, 1993. **58**(8): p. 2013-2016.
 83. Moscatelli, D., et al., *Density Functional Theory Study of Addition Reactions of Carbon-Centered Radicals to Alkenes*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011. **115**(1): p. 52-62.
 84. Giese, B., *FORMATION OF CC BONDS BY ADDITION OF FREE-RADICALS TO ALKENES*. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1983. **22**(10): p. 753-764.
 85. Li, Y. and J.N.S. Evans, *The Fukui Function: A Key Concept Linking Frontier Molecular Orbital Theory and the Hard-Soft-Acid-Base Principle*. *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **117**(29): p. 7756-7759.
 86. Houk, K.N., *Applications of frontier molecular orbital theory to pericyclic reactions*. *Org. Chem. (N. Y.)*, 1977. **35**, Pt. 2(Pericyclic React.): p. 181-271.
 87. Van Herk, A.M., *Pulsed initiation polymerization as a means of obtaining propagation rate coefficients in free-radical polymerizations. II Review up to 2000*. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2000. **9**(8): p. 433-441.
 88. Van Herk, A.M., *Least-Squares Fitting by Visualization of the Sum of Squares Space*. *Journal of Chemical Education*, 1995. **72**(2): p. 138.
 89. Van Herk, A.M. and T. Dröge, *Nonlinear least squares fitting applied to copolymerization modeling*. *Macromolecular Theory and Simulations*, 1997. **6**(6): p. 1263-1276.
 90. Arehart, S.V. and K. Matyjaszewski, *Atom Transfer Radical Copolymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate*. *Macromolecules*, 1999. **32**(7): p. 2221-2231.
 91. Couvreur, L., et al., *Direct Synthesis of Controlled Poly(styrene-co-acrylic acid)s of Various Compositions by Nitroxide-Mediated Random Copolymerization*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003. **204**(17): p. 2055-2063.
 92. Clark, R.C., S.S. Pfeiffer, and D.L. Boger, *Diastereoselective Diels-Alder Reactions of N-Sulfonyl-1-aza-1,3-butadienes with Optically Active Enol Ethers: An Asymmetric Variant of the 1-Azadiene Diels-Alder Reaction*. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(8): p. 2587-2593.
 93. Hekking, K.F.W., F.L. van Delft, and F.P.J.T. Rutjes, *Ring-closing metathesis of $\hat{\pm}$ -ester-substituted enol ethers: application to the shortest synthesis of KDO*. *Tetrahedron*, 2003. **59**(35): p. 6751-6758.
 94. Pessoni, L., et al., *Photoactive, Porous Honeycomb Films Prepared from Rose Bengal-Grafted Polystyrene*. *Langmuir*, 2013. **29**(32): p. 10264-10271.
 95. Kolb, H.C., M.G. Finn, and K.B. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a*

- Few Good Reactions*. Angewandte Chemie International Edition, 2001. **40**(11): p. 2004-2021.
96. Nicolas, J., et al., *Synthesis of Highly Functionalized Poly(alkyl cyanoacrylate) Nanoparticles by Means of Click Chemistry*. *Macromolecules*, 2008. **41**(22): p. 8418-8428.
97. Narita, T., et al., *POLYMERIZATION OF ALPHA-TRIFLUOROMETHYLVINYL ACETATE*. *Polymer Journal*, 1990. **22**(2): p. 162-166.
98. Girard, E., et al., *Distinctive Features of Solubility of RAFT/MADIX-Derived Partially Trifluoromethylated Poly(vinyl acetate) in Supercritical CO₂*. *Macromolecules*, 2012. **45**(24): p. 9674-9681.
99. Haas, H.C., R.L. MacDonald, and C.K. Chiklis, *α -Trifluoromethyl vinyl acetate. II*. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1969. **7**(2): p. 633-641.

-CHAPITRE IV-

CONTROLE DE LA POLYMERISATION DES ACETALS CYCLIQUES DE CETENES PAR LES NITROXYDES

<i>I. Rappel bibliographique</i>	251
I.1. La polymérisation radicalaire contrôlée et "vivante"	251
I.2. Les techniques de PRC	252
I.3. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée des CKA	257
I.4. Objectifs	259
<i>II. Etude expérimentale</i>	260
II.1. Etude préliminaire	260
II.2. Polymérisation du monomère C7B en présence de SG1	260
II.3. NMP du Monomère CSP	266
II.4. Synthèse de copolymères à blocs	267
<i>III. Analyses complémentaires</i>	269
III.1. Spectrométrie de masse	269
III.2. RMN du phosphore	273
<i>IV. Mécanismes et réactions secondaires</i>	276
IV.1. Hypothèses	276
IV.2. Calculs DFT	277
IV.3. Modélisation PREDICI	280
<i>V. Conclusion et perspectives</i>	285
<i>VI. Bibliographie</i>	287

"Rien n'est jamais perdu tant qu'il reste quelque chose à trouver"

Pierre Dac

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication sous la référence suivante :

Tardy, A., Delplace, V., Siri, D., Lefay, C., Harrisson, S., De Fatima, B., Charles, L., Gimes, D., Nicolas, J., and Guillaneuf, Y., *Scope and Limitations of the Nitroxide-Mediated Radical Ring Opening Polymerization of Cyclic Ketene Acetals*. *Polymer Chemistry*, 2013. **4**: p. 4776-4787.

I. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Nous avons démontré dans le chapitre I l'intérêt que peuvent avoir des copolymères à blocs dont l'un des blocs est constitué de polyester, dégradable. Pour réaliser ces matériaux, la méthode la plus souvent utilisée à ce jour consiste à réaliser un bloc de polyester par ROP et l'autre bloc par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Les mécanismes de polymérisation étant différents pour chaque bloc, cette stratégie nécessite généralement une ou plusieurs étapes de fonctionnalisation des extrémités des chaînes polymères plus ou moins difficiles à mettre en œuvre (Figure 1a) [1, 2]. Alternativement, il est parfois nécessaire de synthétiser un amorceur spécifique permettant d'amorcer les deux types de polymérisation (Figure 1b) successivement [3] ou simultanément [4, 5].

Afin de surmonter ces inconvénients, la R-ROP s'avère être une méthode de choix puisque dans des conditions adéquates, elle permet de polymériser successivement des CKA et des monomères vinyliques classiques pour former le copolymère di-blocs recherché en utilisant le procédé radicalaire comme seul mécanisme de polymérisation (Figure 1c) [6].

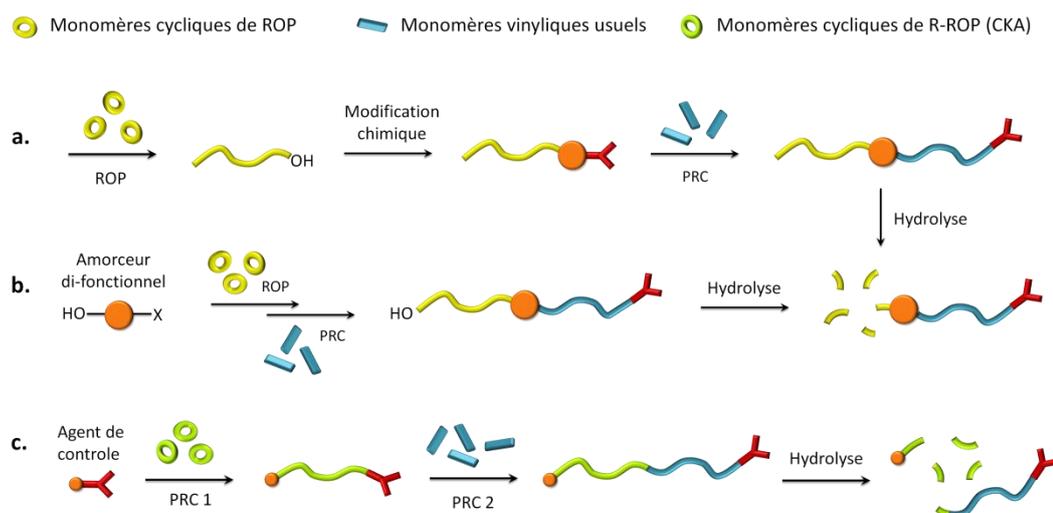


Figure 1: Stratégies de synthèse des copolymères à blocs possédant un bloc sacrificiel de polyester

I.1. LA POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE ET "VIVANTE"

La réalisation de ces copolymères à blocs ne peut se faire par polymérisation radicalaire conventionnelle. En effet, celle-ci est caractérisée par la présence de réactions d'amorçage, de terminaison et de transfert tout au long de la polymérisation. Les polymères résultants sont donc constitués de chaînes de longueurs inégales et dont la croissance est achevée de manière irréversible ; on parle alors de polymères morts et non contrôlés.

Pour réamorcer une nouvelle polymérisation à partir de chaînes de polymères sans modification chimique, il est nécessaire d'utiliser des polymérisations dites vivantes [7]. Ce concept a été développé par Szwarc pour les polymérisations ioniques [8] dont les espèces propageantes chargées ne peuvent pas subir de réactions de terminaison entre 2 chaînes. Ainsi, dans des conditions d'extrême pureté il est possible d'obtenir un polymère final vivant qui, par ajout d'un second monomère, permet la synthèse de copolymères à blocs.

A partir des années 1980, différents systèmes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ont été développés pour combiner les performances de contrôle de la polymérisation anionique et les avantages technico-économiques de la polymérisation radicalaire [9-12].

Le principe de ces différentes techniques de PRC consiste à éliminer ou limiter les réactions de terminaison irréversible et de transfert par désactivation rapide du radical propageant. Dans tous les cas, le contrôle d'une polymérisation est caractérisé par différents indicateurs :

- ◆ La courbe représentant l'expression $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$ doit être linéaire, ainsi la concentration en espèces propageantes est constante tout au long de la polymérisation.
- ◆ L'évolution des masses molaires doit être linéaire en fonction de la conversion ($\overline{M}_n \propto conv$), ce qui indique un nombre de chaînes constant durant la polymérisation. D'autre part, les masses molaires obtenues doivent être proches des masses théoriques attendues.
- ◆ La dispersité des masses molaires $\mathcal{D} = \overline{M}_n/\overline{M}_w$ doit être faible ($<1,5$) et diminuer avec la conversion pour s'approcher d'une distribution de Poisson $\mathcal{D} = 1 + 1/DP_n$ où DP_n est le degré de polymérisation en nombre. Toutes les chaînes de polymère sont alors sensiblement de la même taille.

I.2. LES TECHNIQUES DE PRC

Toutes les techniques de PRC reposent sur un équilibre dynamique entre des radicaux propageants, souvent en faible concentration, et des espèces dormantes dont la nature varie selon les méthodes utilisées. Elles peuvent être classées en trois grandes catégories selon que le mode de désactivation réversible des chaînes se produit par réaction de couplage, par transfert d'atome ou bien par transfert dégénératif.

Les trois techniques les plus avancées sur le plan académique et industriel correspondant à chacune de ces catégories sont respectivement la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP – Nitroxide Mediated Polymerization), la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization) et la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT – Reversible Addition-Fragmentation Transfer).

I.2.1. POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLÉE PAR LES NITROXYDES (NMP)[13]

Cette technique découverte par Rizzardo [10] et popularisée par Georges [14] est à l'origine du véritable essor général des techniques de PRC [15]. Elle est fondée sur l'usage de radicaux stables, les nitroxydes, qui agissent en tant qu'agents de contrôle par recombinaison réversible avec les radicaux propageants (Figure 2).

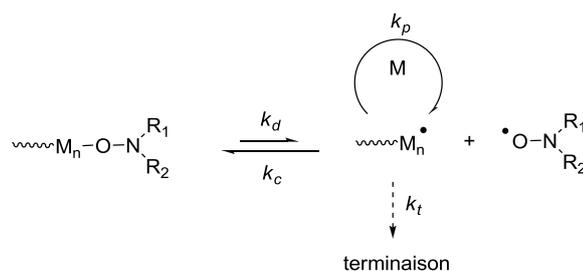


Figure 2: Mécanisme simplifié de la NMP

Les premières études ont été réalisées en présence du nitroxyde 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle (TEMPO) [14] (Figure 3). Le TEMPO étant limité au contrôle du styrène et à l'usage de température élevée, de réelles améliorations en NMP ont pu être réalisées grâce à la synthèse de nitroxydes plus performants possédant un atome d'hydrogène sur le carbone en α de l'azote. Ainsi, les températures et les temps de polymérisation ont pu être réduits. Parmi les meilleurs agents de contrôle, on peut citer le 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azaoxyhexyle (TIPNO) particulièrement utilisé par Hawker [16] et le *N*-tert-butyl-*N*-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy (SG1) développé par Tordo et al. [17]. Bien que l'amorçage bi-composant (amorçage conventionnel + nitroxyde) soit envisageable en NMP, généralement cette étape est réalisée à partir de systèmes unimoléculaires, les alcoxyamines [18]. Par élévation de la température, ces molécules ont la capacité de se dissocier par rupture homolytique de la liaison C-ON pour donner un fragment alkyle jouant le rôle d'amorceur et le nitroxyde comme agent contrôleur. De tous ces différents systèmes NMP de seconde génération synthétisés jusqu'alors, le BlocBuilder MA[®] est celui qui donne les meilleurs résultats [19, 20], avec une température de clivage particulièrement basse.

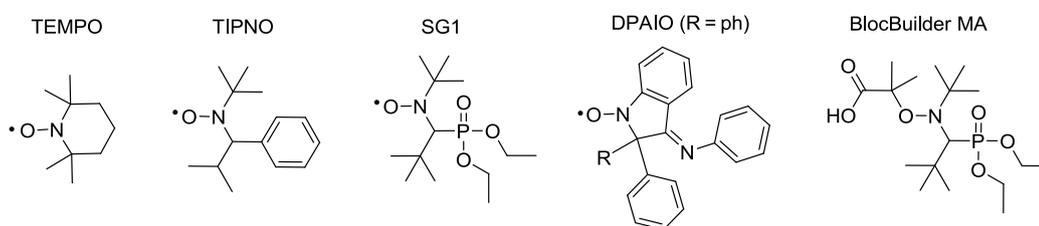


Figure 3: Structure des nitroxydes usuels et de l'alcoxyamine BlocBuilder MA

Longtemps considérée comme insurmontable, récemment, l'homopolymérisation du MMA a pu être contrôlée par l'usage de nitroxydes indoliniques spécifiques tels que le 2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy (DPAIO) [21, 22]. En revanche, le contrôle des monomères non activés tels que l'acétate de vinyle reste un défi scientifique [23]. D'autre part, les dernières avancées concernant la NMP ont permis d'ouvrir la voie à des polymérisations contrôlées par photoamorçage grâce au développement d'alcoxyamines photosensibles [24, 25].

La technique de contrôle NMP peut être considérée comme une technique de choix pour la synthèse de matériaux respectueux de l'environnement et des milieux biologiques car elle a l'avantage d'être gouvernée uniquement par un mécanisme thermique et d'employer des agents de contrôle possédant une totale innocuité [26]. D'autre part, il s'agit de la méthode de PRC la plus simple à mettre en œuvre.

I.2.2. POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE PAR TRANSFERT D'ATOME (ATRP) [27].

Cette méthode, développée en parallèle par Matyjaszewski [28] et Sawamoto [29] est directement inspirée de la réaction d'addition radicalaire de Kharasch [30]. La désactivation réversible des chaînes en croissance est ici effectuée par le transfert d'un atome d'halogène issu d'un complexe métal-ligand qui perd alors un degré d'oxydation (Figure 4).

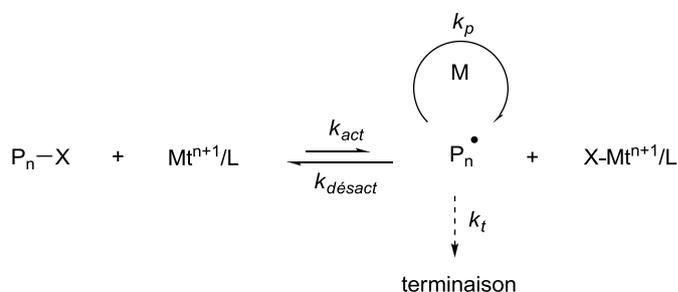


Figure 4: Mécanisme simplifié de l'ATRP

L'amorçage s'effectue à partir d'halogénures d'alkyle activés et le métal de transition utilisé est généralement le cuivre mais peut également être du ruthénium, du fer ou du nickel. De nombreux travaux ont eu pour objet de faire varier la nature des ligands pour améliorer la solubilité du complexe métallique dans le milieu organique et accélérer la vitesse de polymérisation. Dans le cas des complexes au cuivre, les ligands sont de type azoté, parmi lesquels on retrouve classiquement la bipyridine (bpy), la pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA), tris(2-(diméthylamino)-éthyl)amine (Me₆TREN) ou bien plus récemment la très efficace N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylméthyl)-éthylènediamine (TPEN) [31].

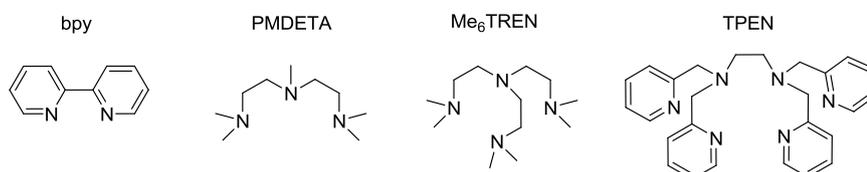


Figure 5: Ligands usuels de l'ATRP au cuivre

Le défaut majeur de cette méthode réside dans l'utilisation de catalyseur métallique qu'il convient d'éliminer pour de nombreuses applications. Différentes variations de l'ATRP ont été développées pour diminuer la quantité de métal nécessaire. Ces techniques nommées ARGET (Activator ReGenerated by Electron Transfer) [32] et ICAR (Initiators for Continuous Activator Regeneration) [33] permettent d'utiliser seulement 10-50ppm de cuivre.

Plus récemment, une nouvelle dimension a pu être donnée à la polymérisation par transfert d'atome grâce à une autre variante proposée par Percec, la SET-LRP (Single Electron Transfer Living Radical Polymerization) [34] qui nécessite cette fois-ci du cuivre Cu(0) en très petite quantité car beaucoup plus réactif pour former les différentes espèces Cu(I) et Cu(II) *in situ*. Bien que les résultats restent spectaculaires en termes de quantité de catalyseur nécessaire et de vitesse de polymérisation, le mécanisme proposé a été remis en cause par Matyjaszewski qui préconise l'utilisation du terme SARA ATRP (Supplemental Activator and Reducing Agent Atom Transfer Radical Polymerization) [35]. D'autre part, l'équilibre ATRP étant basé sur un système

d'oxydoréduction, une des dernières grandes avancées a permis de moduler la polymérisation par électrochimie [36].

I.2.3. POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE PAR TRANSFERT DE CHAINE REVERSIBLE PAR ADDITION-FRAGMENTATION (RAFT)[37]

Contrairement aux approches précédentes basées sur des réactions de terminaison réversibles, cette méthode repose sur des réactions de transfert réversible. Le système nécessite un amorçage radical classique (AIBN, BPO) et l'usage d'agents de transfert spécifiques possédant une fonction thionocarbonylthio $-S-(C=S)-$. Lorsqu'un macroradical propageant additionne sur la double liaison $-C=S$ particulièrement réactive face à l'addition radicalaire, l'agent de transfert fragmente une des liaisons $-C-S-$ fragiles pour libérer une chaîne jusqu'alors sous forme dormante (Figure 6). De la sorte, les réactions de terminaison sont fortement diminuées et la concentration en radicaux reste constante tout au long de la polymérisation.

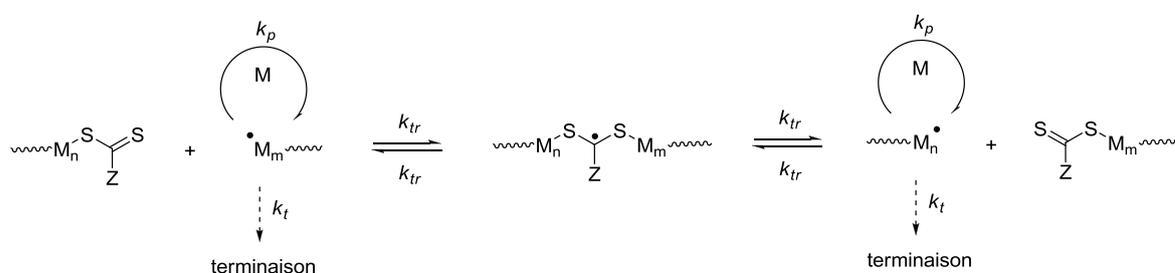


Figure 6: Mécanisme simplifié de la RAFT

Cette technique développée en parallèle par Zard [38] et Rizzardo [39] est la plus récente des grandes voies de PRC. Il existe différents types d'agents de transfert (Figure 7) dont la structure doit être adaptée à chaque monomère pour avoir les meilleurs résultats [40]. Dans le cas des xanthates et des dithiocarbamates, la technique est souvent nommée MADIX (Macromolecular Design via Interexchange of Xanthate).

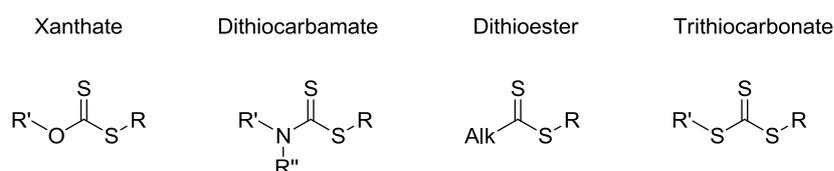


Figure 7: Structure générale des agents RAFT usuels

Cette méthode permet le contrôle d'une gamme de monomères extrêmement large mais présente l'inconvénient de donner des polymères possédant un bout de chaîne soufré. Différentes procédures ont été proposées pour l'élimination de ces agents RAFT en bout de chaînes [41]. Récemment, il a été démontré la possibilité de contrôler la polymérisation du styrène et de l'acétate de vinyle avec le même agent RAFT, simplement en ajustant le pH [42]. D'autre part, cette méthode a pu prouver sa robustesse grâce à la formation de copolymères possédant 20 blocs successifs d'acrylamides différents [43].

I.2.4. AUTRES METHODES DE PRC

Il existe de nombreuses autres méthodes permettant le contrôle de la polymérisation radicalaire, néanmoins elles ne sont pas aussi abouties et déployées sur le plan académique et industriel que les techniques NMP, RAFT et ATRP. D'autre part, à notre connaissance ces autres méthodes n'ont jamais été adaptées à la R-ROP. Ainsi, nous ne nous attarderons pas dessus mais pouvons toutefois les citer :

- ◆ La polymérisation contrôlée par les complexes organo-cobalt (OCMRP – Organo-cobalt Complexes Mediated Radical Polymerization) qui est une technique de contrôle par désactivation réversible et/ou par transfert dégénératif [44, 45].
- ◆ Les polymérisations contrôlées par transfert dégénératif d'atome d'iode simple ou inverse (ITP/ RITP – [Reverse] Iodine Transfer Polymerization), respectivement adaptées à la polymérisation des monomères fluorés [46] et des méthacrylates [47].
- ◆ La polymérisation contrôlée par des organohétéroatomes (OHMRP – OrganoHeteroatom Mediated Radical Polymerization), également de type transfert dégénératif et utilisant des complexes à base de tellure, antimoine [48] ou bismuth [49].

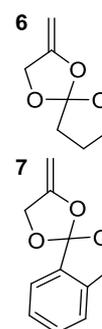
I.3. LA POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE DES CKA

♦ La première tentative de contrôle de la polymérisation radicalaire par ouverture de cycle des acétals cycliques de cétènes remonte à 1996, en plein essor des techniques de PRC. Wei rapporte la polymérisation radicalaire conventionnelle du monomère **C7** amorcé par du di-tert-butylperoxyde (DTBP) à 125°C et annonce contrôler cette polymérisation en ajoutant du TEMPO [50, 51]. Les meilleurs résultats donnent après 48h un polymère de 7400 g.mol⁻¹ ayant une dispersité de 1,2. Enfin, il démontre un certain caractère vivant du fait qu'il reprend la polymérisation du **C7** à 135°C à partir d'un polymère purifié.

Ce résultat encourageant suscite cependant un certain nombre d'interrogations. Par exemple, on peut être surpris par l'absence d'un suivi cinétique classiquement réalisé en PRC. De plus, l'augmentation des masses avec la conversion n'est pas clairement démontrée sur une large gamme de masses. Ensuite, le système bi-composant utilisé ne peut permettre un véritable contrôle de la polymérisation. En effet, à 125°C le temps de demi-vie de l'amorceur utilisé étant de 10h, on ne peut espérer un contrôle efficace des masses pour une polymérisation qui dure 48h. Les auteurs supposent que la longueur des chaînes assez homogène provient d'un système par transfert dégénératif peu probable dans le cas NMP. De plus, les quantités de TEMPO utilisées sont telles (16% molaire par rapport au monomère) qu'uniquement des oligomères de masse molaire inférieure à 1000 g/mol devraient théoriquement être obtenues dans un système contrôlé.

Enfin et surtout, le radical propageant issu de l'ouverture du cycle **C7** n'est pas stabilisé. Ainsi, la liaison C-O formée par la recombinaison du TEMPO sur ce radical primaire est extrêmement forte et ne devrait pas permettre la création de l'équilibre NMP à 125°C. En effet, pour illustrer cela, la température de clivage de l'alcoxyamine *n*-hexyle-TEMPO mesurée par Le Mercier est supérieure à 180 °C [52]. La longue période d'induction (25h) observée par Wei ainsi que d'autres indices permettent encore de venir à la conclusion qu'il s'agit en fait d'une sorte d'inhibition de la polymérisation par le TEMPO plutôt qu'un véritable contrôle.

Sur la base de ces travaux, la même équipe a également réalisé la polymérisation des spiro-orthoesters **6** et **7** en présence de TEMPO. Nous avons vu dans le chapitre I la difficulté d'ouverture de cycle que présentent ces monomères. Toutefois, dans les mêmes conditions (amorçage au DTBP à 125°C avec environ 14% de TEMPO), les résultats présentés sont du même ordre avec des dispersités à 1,2 et 1,8 mais pour des masses de 3500 g.mol⁻¹ et des conversions inférieures à 40% [53, 54].



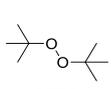
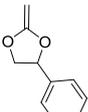
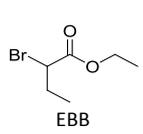
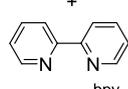
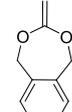
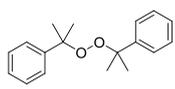
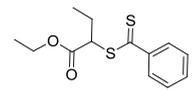
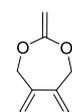
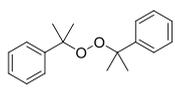
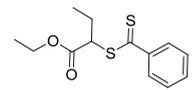
♦ Dans les années 2000, l'équipe de Pan a appliqué la technique ATRP à la R-ROP du monomère **C5P** avec le système α -bromobutyrate d'éthyle/CuBr/bpy. L'étude démontre un contrôle cinétique de la polymérisation ($\ln[M]_0/[M] = f(t)$ linéaire) qui permet d'obtenir des masses de 7000 g.mol⁻¹ pour une dispersité $\mathcal{D}=1,2$ et une conversion de 72% [55]. On remarque cependant que les masses molaires présentées en fonction de la conversion ne proviennent pas d'analyse SEC mais de calculs d'après des spectres RMN de polymères purifiés. De même, on peut regretter que les auteurs ne présentent pas de reprise de la

polymérisation après purification. En revanche, ceux-ci montrent - contrairement aux résultats obtenus en polymérisation radicalaire conventionnelle - la présence d'une grande quantité de motifs non ouverts (entre 30 et 60%). Enfin, ils mettent également en évidence la présence de polymérisation cationique donnant de fortes masses mais inhibent celle-ci avec 2% massique de pyridine par rapport au monomère.

Pan résout ensuite ces différents problèmes en travaillant avec le monomère 5,6-benzo-2-méthylène-1,3-dioxépane (**C7B**) et démontre un bon contrôle de la polymérisation de ce monomère par ATRP [56]. On peut regretter de ne pas voir les masses molaires SEC en fonction de la conversion mais toujours les masses théoriques déterminées par RMN. En comparant la polymérisation conventionnelle et celle contrôlée par ATRP, il est montré que le contrôle permet d'obtenir des chaînes plus longues ainsi que des conversions plus élevées.

◆ Enfin, la technique RAFT a aussi été utilisée par Pan pour le contrôle de la R-ROP du monomère **C7B** avec le système 1-(éthoxycarbonyl)prop-1-ylthiobenzoate (EPDTB)/ dicumyl peroxide (DCP) [57]. Il démontre là aussi un bon contrôle de la polymérisation ($\bar{D} = 1,27$) et présente les masses molaires issues de la SEC. A noter que dans le cas de la RAFT, les polymérisations doivent être réalisées en solution pour ne pas voir la dispersité des masses augmenter au-delà de 1,7.

Tableau 1: Résumé des meilleurs résultats obtenus en contrôle de la R-ROP des CKA

Monomère	Amorceur	Système PRC	Condit.	Conv.	Mn (g/mol)	\bar{D}	Ref.
 C7 10	 DTBP 1	 TEMPO 1,6	125°C 48h	41%	7400	1,2	[51]
 C5P 60	 EBB 1	Cu-Br +  bpy	120°C 32h	72%	8100	1,21	[55]
 C7B 60	 DCP 1	 EPDTB 10	120°C 48h	73%	7600	1,23	[56]
 C7B 600	 DCP 1	 EPDTB 10	120°C 52h	66%	7000	1,27	[57]

Il est important de remarquer que dans tous ces articles, les analyses SEC ont été déterminées pour des polymères purifiés par précipitations multiples. Ainsi, il est difficile d'apprécier l'efficacité du système de contrôle. De plus, on peut remarquer que les masses visées ne vont pas au-delà de 10 000 g.mol⁻¹ et les conversions présentées au-delà de 70% (Tableau 1).

Depuis ces travaux, les techniques de PRC ont régulièrement été utilisées lors de la copolymérisation de CKA avec différents monomères vinyliques ; principalement la technique ATRP [58-64], mais également la RAFT [62, 65, 66]. De plus, divers copolymères à blocs PS-*b*-P(**C7B**), PMMA-*b*-P(**C7B**) ou PMA-*b*-P(**C7B**) ont pu être réalisés par ATRP à partir de macroamorceurs des polymères vinyliques correspondants [6].

I.4. OBJECTIFS

A la lecture des travaux antérieurs, on peut donc remarquer que les premières tentatives de contrôle de la R-ROP des CKA ont été réalisées par la technique NMP sans être véritablement concluantes. Ces études n'ont jamais été reprises par la suite à l'inverse des méthodes RAFT et ATRP qui se sont avérées efficaces. Ainsi, la NMP des CKA n'a pas bénéficié jusqu'alors des améliorations portées sur la structure des nitroxydes ni des alcoxyamines. Ainsi, l'utilisation d'alcoxyamines basées sur le nitroxyde SG1 pourrait conduire à de meilleurs résultats.

En NMP, afin d'établir un équilibre efficace entre espèces dormantes et espèces actives, les radicaux propageants doivent être en général stabilisés et encombrés. Les deux monomères **C7B** et **C5P** présentent cette caractéristique et sont donc à priori de bons candidats. Le but de ce travail est donc d'étudier de manière approfondie le contrôle par les nitroxydes de l'homopolymérisation de ces monomères en utilisant l'alcoxyamine commerciale BlocBuilder MA.

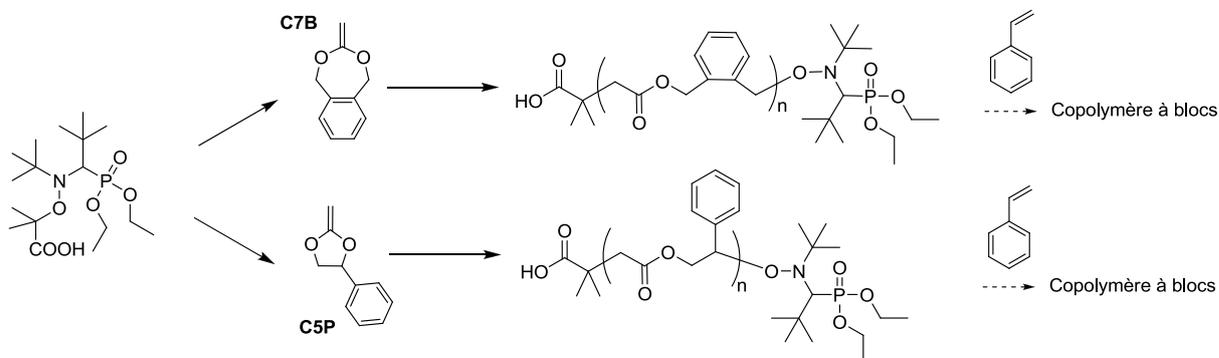


Figure 8: Polymérisation attendue des monomères 5,6-benzo-2-méthylène-1,3-dioxépane (**C7B**) et 2-méthylène-4-phényl-1,3-dioxolane (**C5P**) grâce au contrôle par le nitroxyde SG1

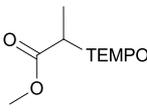
II. ETUDE EXPERIMENTALE

II.1. ETUDE PRÉLIMINAIRE

Tout d'abord, afin de tenter de reproduire les données de la littérature, nous avons testé la polymérisation du monomère **C7B** en présence d'une alcoxyamine MA-TEMPO (Tableau 2) de manière à obtenir des masses molaires de $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à conversion complète. Comme attendu, le chauffage à 120 ou 140°C pendant de nombreuses heures n'a pas permis d'obtenir une conversion élevée. A partir d'une température de 160°C, la conversion du monomère **C7B** devient tout à fait substantielle et atteint presque 70% en 2 jours. Ceci est bien meilleur que dans le cas de la polymérisation radicalaire conventionnelle du **C7B** où nous avons vu que la conversion est limitée à 50%. En revanche, les masses molaires n'augmentent pas contrairement à la dispersité (jusqu'à $\bar{D}>4$), ce qui démontre un système non contrôlé (Tableau 2).

Alors que le radical propageant est ici stabilisé, il est nécessaire de chauffer à une température élevée pour dissocier l'alcoxyamine à base de TEMPO et ainsi polymériser le monomère. Comme nous l'avons suggéré, les données de la littérature utilisant le TEMPO sont difficilement reproductibles. D'autre part, ces résultats montrent que le TEMPO n'est pas approprié et confirment donc l'intérêt d'utiliser un nitroxyde permettant la polymérisation à plus basse température comme le SG1.

Tableau 2: Polymérisation du C7B en présence d'alcoxyamine MA-TEMPO ; 6.2mmol C7B, 0.1mmol MA-TEMPO

Alcoxyamine	Temp. (°C)	Temps (h)	Conv. (%)	$M_{n,th}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n,SEC}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\bar{D}
MA-TEMPO	120	49	1	500	-	-
	140	26	8	1100	1500	1,3
	160	2,7	7	1100	1600	1,3
	160	13	23	2700	2700	2,4
	160	48	69	7200	1900	4,1

II.2. POLYMERISATION DU MONOMERE C7B EN PRESENCE DE SG1

Un diagramme de Fischer est généralement utilisé pour trouver les conditions expérimentales optimales en polymérisation de type NMP [67, 68]. Mais cette approche nécessite l'utilisation de nombreuses constantes cinétiques qui ne sont pas connues pour les monomères CKA. Nous avons donc tout d'abord suivi une procédure classique pour la polymérisation du styrène – soit une polymérisation en masse à 120°C. La polymérisation est très lente et permet d'obtenir 70% de conversion en 70h. Ainsi, la présence de nitroxyde permet là aussi d'atteindre des conversions plus élevées qu'en polymérisation radicalaire conventionnelle.

Comparé à la polymérisation du styrène, les radicaux propageants issus de l'ouverture du **C7B** sont moins stabilisés. En effet, le **C7B** conduit à des radicaux de type primaire stabilisé (benzyle) et le styrène à des radicaux secondaires stabilisés (styryle). On s'attend donc à ce que l'équilibre NMP soit déplacé vers les espèces dormantes. Afin de contourner ce problème, nous avons choisi d'étudier l'influence de la température sur l'efficacité du contrôle de la polymérisation.

Comme attendu, il y a une forte accélération de la cinétique à 140°C et 160°C, atteignant 70% de conversion en respectivement 15h et 3h (Figure 9a). La polymérisation à 140°C permet ainsi d'obtenir de fortes conversions dans un temps raisonnable sans présenter le plafonnement de la conversion observé à 160°C.

Quelle que soit la température, l'augmentation linéaire des masses molaires (M_n) en fonction de la conversion démontre l'obtention d'un certain contrôle de la polymérisation (Figure 9b). En revanche, ces masses molaires sont inférieures aux masses théoriques. Ce résultat ne peut être attribué à l'utilisation de masses apparentes relatives au polystyrène [69] puisque les résultats présentés pour les polymérisations RAFT et ATRP issus de la littérature sont en accord avec la calibration polystyrène. De plus, il semble que la polydispersité augmente significativement et de manière linéaire avec la conversion, indiquant une certaine perte de contrôle. Curieusement, les résultats obtenus en termes de masses molaires et de dispersité sont identiques pour les différentes températures testées.

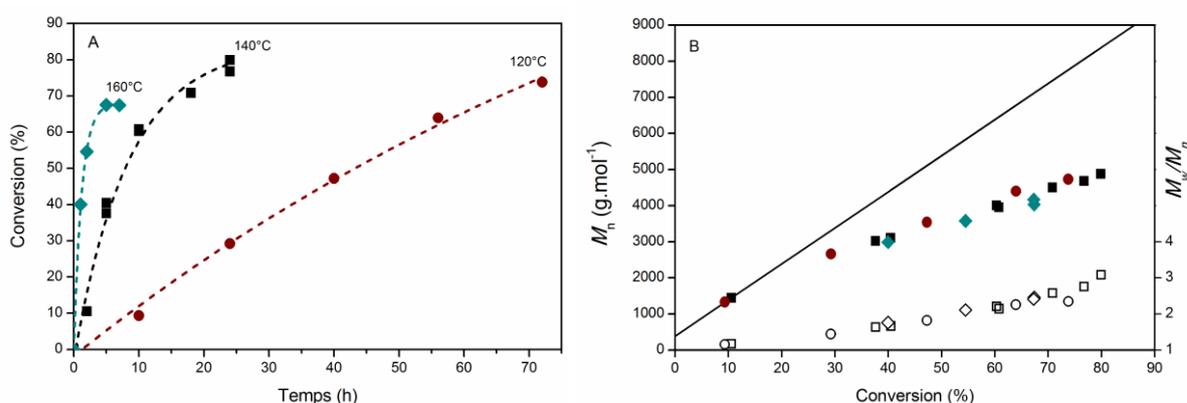


Figure 9: Polymérisation en masse du C7B amorcée par le Blocbuilder MA ($[C7B]_0 : [BlocBuilder]_0 = 62:1$) à 120°C (●), 140°C (■) et 160°C (◆); Cinétique de polymérisation (A), évolution des masses molaires expérimentales (symboles pleins) et théoriques (droite) et de la dispersité (symboles vides) (B)

D'après la Figure 10, la quantité de radicaux dans le milieu semble relativement constante en fonction du temps aussi bien à 120°C qu'à 140°C. Ainsi, à ces températures, la perte de contrôle illustrée par l'augmentation des dispersités ne provient probablement pas uniquement de réactions de terminaisons irréversibles. En effet, celles-ci auraient pour effet une diminution significative de la quantité de radicaux propageants dès 120°C. En revanche, c'est ce qui est observé à 160°C (Figure 10), démontrant la perte du caractère vivant durant la polymérisation à cette température.

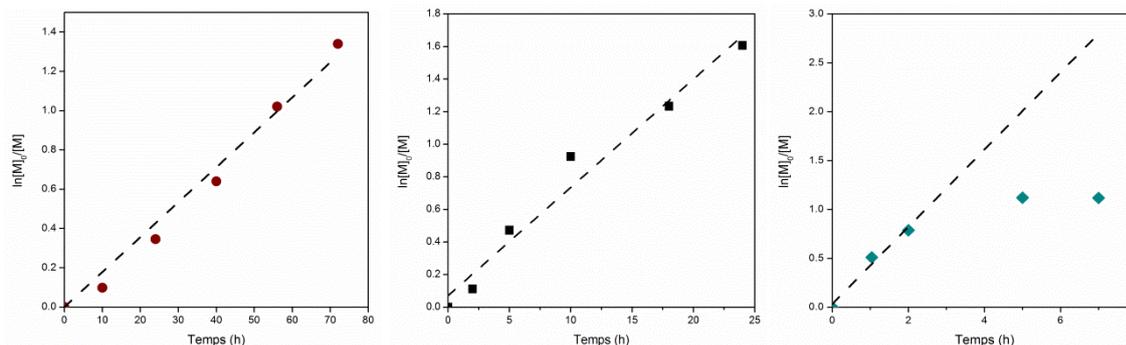
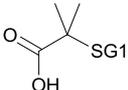
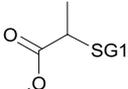
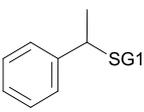
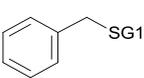


Figure 10: $\ln[M]_0/[M]=f(t)$ à différentes températures 120°C (●), 140°C (■) et 160°C (◆)

Récemment, différents travaux ont mis en évidence l'importance de la nature du radical amorçant sur le contrôle de la polymérisation [20, 70, 71]. En particulier, il a été montré que l'utilisation d'alcoxyamine se décomposant rapidement peut jouer en défaveur du contrôle si le radical amorçant est particulièrement sujet à des réactions secondaires ou si la première addition est lente. Comme nous avons vu que les CKA sont peu réactifs, on peut supposer que nous sommes dans ce dernier cas. Ceci nous a donc poussé à étudier la polymérisation en masse du **C7B** à 140°C et 120°C en utilisant différentes alcoxyamines basées sur le nitroxyde SG1.

Les alcoxyamines qui présentent par rupture homolytique des radicaux amorçants de type benzyle, 1-phényléthyle (styryle) ou méthylpropionate (correspondant à la MONAMS) possèdent des énergies de dissociation plus élevées que pour le cas du BlocBuilder MA utilisé jusque-là et sont donc plus lentes à produire les radicaux amorçants (Tableau 3).

Tableau 3: Températures de clivage (T_c) et énergies d'activation de dissociation de différentes alcoxyamines [52]

Alcoxyamine	Formula	T_c (°C)	E_{a_d} (kJ/mol)
BlocBuilder MA		35	111,7
MONAMS		75	128,4/130,9
Styryle-SG1		60	124,5
Benzyle-SG1		80	134,6

A 140°C, l'usage de radicaux amorçants polaires de type alkyle secondaire (MONAMS) ou tertiaire (BlocBuilder MA), ou non polaire mais aromatique primaire (benzyle) et secondaire (styryle) donne exactement les mêmes résultats en termes de cinétique et de contrôle (Figure 11). L'étude similaire menée à 120°C a donné exactement les mêmes résultats.

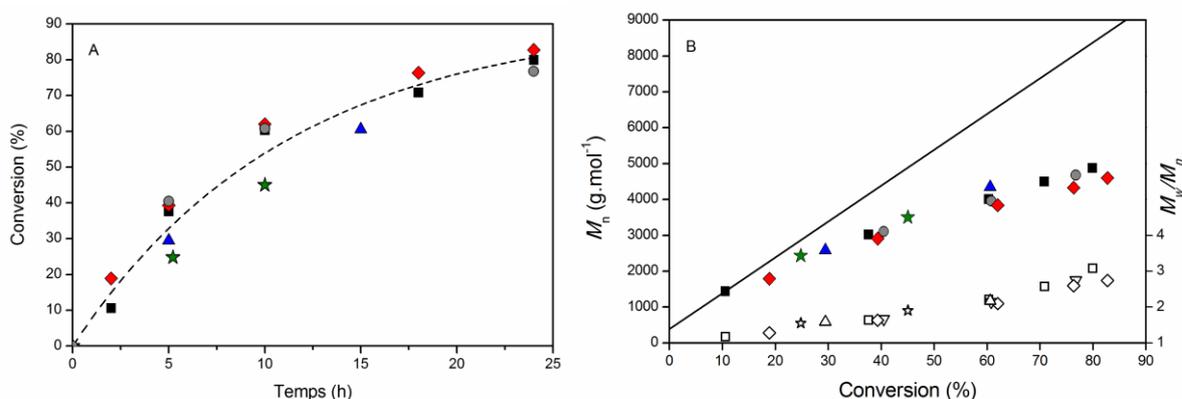
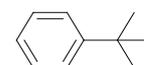


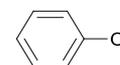
Figure 11: Polymérisation en masse du C7B à 140°C, amorcée par diverses alcoxyamines ($[\text{C7B}]_0 : [\text{Alcoxyamine}]_0 = 62:1$) BlocBuilder MA sans rampe (■) et avec rampe de température (●); MONAMS (◆); benzyle-SG1 (▲); styryle-SG1 (★); Cinétique de polymérisation (A), évolution des masses molaires expérimentales (symboles pleins) et théoriques (droite) et de la dispersité (symboles vides) (B)

De la même manière, avec le BlocBuilder MA lorsque la polymérisation du styrène est débutée par une rampe de température partant de l'ambiante à la température de travail, il a été rapporté un meilleur contrôle de la longueur des chaînes grâce à un amorçage plus efficace [20]. Ainsi, dans le but d'observer l'effet de cette rampe de température, les ampoules ont été immergées dans le bain à température ambiante avant de monter la température à 140°C. Aucune modification du comportement de la polymérisation n'a été observée (Figure 11).

Puisque la dissociation des alcoxyamines est aussi connue pour être dépendante du solvant, deux solvants lourds présentant des polarités différentes ont été employés. En comparant la polymérisation en masse avec les résultats en solution dans le tert-butyl benzène et dans l'anisole, on observe le même effet de ralentissement à 140°C pour les deux types de solvant, et ce quelle que soit leur polarité (Figure 12). Concernant le contrôle de la polymérisation, les mêmes résultats de masses molaires et de dispersité ont encore été obtenus (Figure 12b).



t-Butylbenzène



Anisole

La polymérisation étant déjà extrêmement lente à 120°C, l'ajout de solvant n'a pas permis de tirer plus de conclusion à cette température. En effet, les conversions maximales atteintes sont d'environ 30% en 72h, ce qui n'est pas suffisant pour observer clairement une évolution de la dispersité.

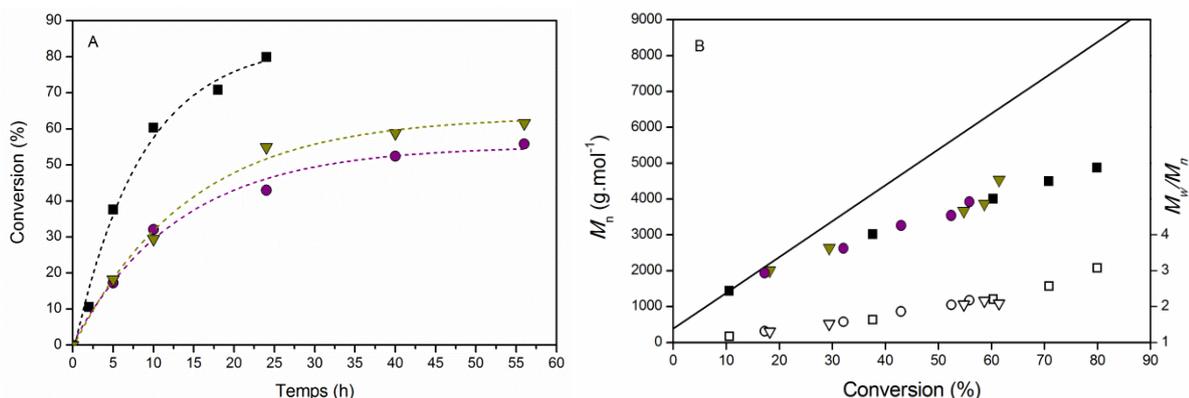


Figure 12: Polymérisation du C7B amorcée par le Blocbuilder MA ($[C7B]_0 : [BlocBuilder]_0 = 62:1$) à 140°C en masse (■), dans le tert-butylbenzène (1:0,8 w/w) (▼); et dans l'anisole (1:1 w/w) (●); Cinétique de polymérisation (A), évolution des masses molaires expérimentales (symboles pleins) et théoriques (droite) et de la dispersité (symboles vides) (B)

Il semble donc que les différentes conditions testées ne permettent pas d'améliorer le contrôle de la polymérisation. Que la dissociation des alcoxyamines initiales soit très rapide ou plus lente, à 120 ou 140°C et également en solution ou en masse, les résultats sont sensiblement identiques : on observe un déplacement clair de la masse au pic avec la conversion (Figure 13) tandis qu'une trainée aux petites masses persiste tout au long de la polymérisation. Ainsi, le chromatogramme s'élargit au fur et à mesure de la polymérisation. Ceci indique la présence de réactions secondaires, conduisant à une perte partielle du caractère vivant. Cette perte n'est que partielle puisqu'on remarque que le suivi des masses au pic suit assez bien la droite théorique attendue (Figure 14).

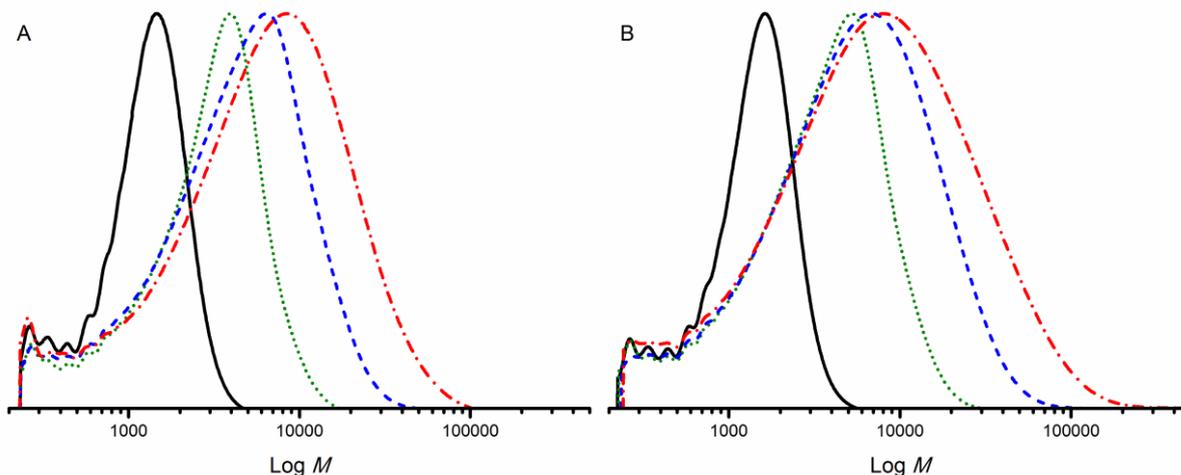


Figure 13: Distributions de masses molaires obtenues durant la polymérisation en masse du monomère C7B à 120°C (A) 9 % conversion (—); 30 % conversion (---); 47 % conversion (-.-.); 74 % conversion (....) et 140°C (B) 10 % conversion (—); 38 % conversion (---); 60 % conversion (-.-.); 80 % conversion (....)

Bien que les valeurs de masse molaire et de dispersité soient quasiment identiques pour les polymérisations à 120 ou 140°C, on observe néanmoins sur les chromatogrammes Figure 13 que la perte de contrôle semble légèrement plus marquée à 140°C. Ainsi, le fait de travailler à 140°C plutôt que 120°C présentait pour notre

étude le double avantage de pouvoir polymériser relativement rapidement tout en accentuant légèrement les réactions secondaires afin de mieux discriminer les conditions favorables à un meilleur contrôle.

C'est également pour tenter de réduire la probabilité de réactions secondaires que les tests en solution ont été effectués. Au vu de la similarité des résultats, on peut supposer que la perte de contrôle n'est pas fonction de la concentration des espèces (radicaux, monomères ou nitroxydes). Ainsi, les réactions secondaires en cause sont probablement de type unimoléculaire.

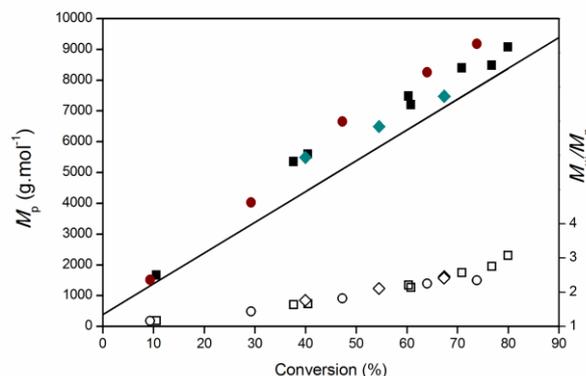


Figure 14: Evolution des masses au pic durant la polymérisation du C7B en masse amorcée par le Blocbuilder MA ([C7B]₀ : [BlocBuilder]₀ = 62:1) à 120°C (●), 140°C (■) et 160°C (◆)

Afin de déterminer si la perte de contrôle peut être fonction de la conversion ou de la taille des chaînes, nous avons étudié l'influence du rapport entre alcoxyamine et monomère. En particulier, nous avons choisi de viser des masses plus élevées, à savoir, 30 000 g.mol⁻¹ à conversion complète. De manière très surprenante, on observe un plafonnement de la conversion autour de 50% aussi bien à 120 et 140°C (Figure 15). Ce résultat confirme le fait que la température influe peu sur l'occurrence des réactions secondaires. D'autre part, les masses molaires (en nombre) obtenues sont très éloignées des masses théoriques et là encore ne dépassent pas 5000 g.mol⁻¹. L'obtention de telles masses molaires ainsi que l'augmentation de la dispersité peuvent être attribuées à la production de radicaux supplémentaires due à des réactions secondaires et qui favorise de surcroît les réactions de terminaisons.

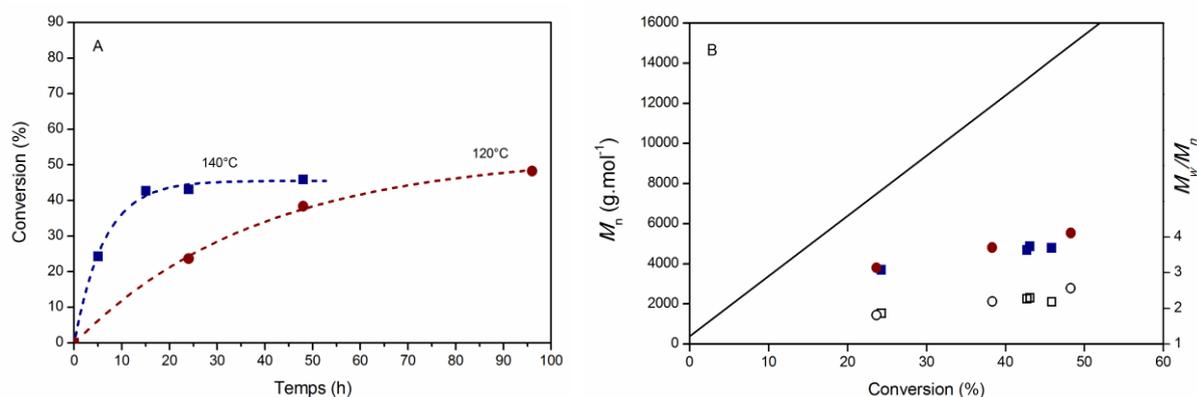


Figure 15: Polymérisation en masse du C7B amorcée par le Blocbuilder MA en visant des masses de 30 000g/mol ([C7B]₀ : [BlocBuilder]₀ = 185:1) à 120°C (●) et 140°C (■); Cinétique de polymérisation (A), évolution des masses molaires expérimentales (symboles pleins) et théoriques (droite) et de la polydispersité (symboles vides) (B)

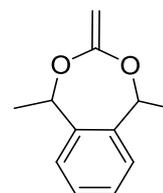
A travers ces résultats, le meilleur compromis entre cinétique et qualité de contrôle est obtenu en réalisant une polymérisation en masse en visant des masses relativement basses, typiquement inférieures à 10 000 g.mol⁻¹.

Dans ce cas, en dessous de 50% de conversion, le polymère résultant montre un déplacement clair des masses au pic avec la conversion tout en conservant la dispersité sous la valeur de 1,5. Au-delà de cette limite, la conversion et les masses molaires continuent d'augmenter mais la dispersité également. Il semble donc que des réactions secondaires sont inéluctables. Toutefois, le Poly(**C7B**)-SG1 préparé jusqu'à 50% de conversion pourrait néanmoins être employé en tant que macroamorceur pour la préparation de copolymères à blocs.

II.3. NMP DU MONOMÈRE C5P

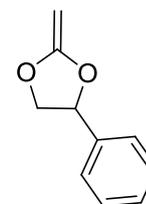
Par comparaison avec le styrène, la caractéristique principale de la polymérisation du **C7B** réside dans la moins grande stabilité du radical propageant benzyle. Ainsi, en présence de SG1, la BDE de la liaison NO-C résultante est plus forte avec le **C7B** (Tableau 3, page 262). Afin de tenir compte de ce paramètre, nous avons réalisé les polymérisations à 140°C pendant des temps relativement longs, laissant place à la réalisation de réactions secondaires. Ainsi, pour surmonter ce problème, nous avons choisi d'étudier la polymérisation d'un monomère CKA propageant par un radical de type styryle, similaire à celui obtenu pendant la polymérisation du styrène.

C'est dans ce but premier que le monomère **C7B2** a été synthétisé, avant de connaître véritablement les paramètres concernant l'ouverture de cycle (et l'intérêt probable du **C7P** par rapport à cette structure) ainsi que les problématiques liées à la propagation difficile de ce monomère vus dans le chapitre III. L'objectif était de travailler avec un monomère proche de **C7B**, basé sur un cycle à 7 chaînons pour s'assurer d'une ouverture de cycle totale et éviter la polymérisation cationique liée aux monomères à 5 et 6 chaînons.



C7B2

Néanmoins, les conversions extrêmement basses à 120°C et 140°C (environ 25% en 120h et 24h, respectivement) liées à la très faible réactivité de ce monomère nous ont poussés à étudier le monomère **C5P**, moins encombré stériquement et dont la polymérisation par ATRP a déjà été signalée. Le **C5P** est néanmoins un monomère CKA à 5 chaînons, ainsi des précautions doivent être prises pour éviter la polymérisation cationique [55].



C5P

La principale mesure consiste à réaliser les polymérisations avec l'alcoxyamine MONAMS plutôt que le BlocBuilder MA pour remplacer l'acide carboxylique par une fonction ester. En effet, on a vu précédemment que ce changement d'amorçage ne provoque aucun changement dans la cinétique de polymérisation du **C7B**. La polymérisation du **C5P** a donc été réalisée à 120°C avec et sans ajout de pyridine (3%) comme piège à protons pour inhiber la polymérisation cationique.

En absence d'inhibiteur, on constate une augmentation de la conversion combinée à la présence d'une seconde population de hautes masses molaires (Figure 16 et Figure 17). Celle-ci n'est d'ailleurs pas entièrement inhibée avec seulement 3% de pyridine.

Lorsque l'on compare la cinétique du **C7B** et du **C5P** amorcés par la MONAMS, on observe comme attendu que celle-ci est plus lente pour le **C5P**, mais surtout un plafonnement de la conversion est obtenu aux différentes températures étudiées. Ce résultat est différent de la polymérisation du **C7B**, une raison probable pour une telle différence est discutée plus loin.

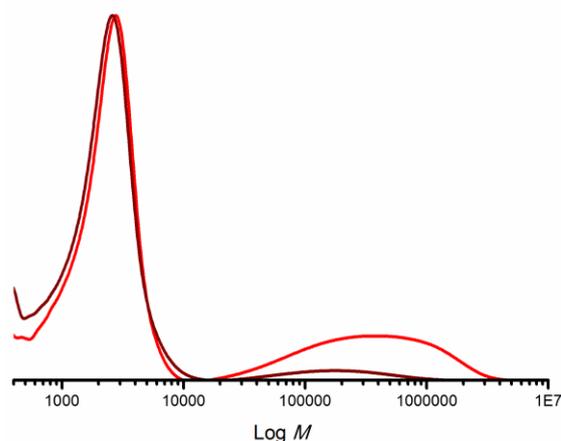


Figure 16 : Chromatogramme de poly(C5P) amorcé par la MONAMS sans pyridine (—) et avec 3% massique de pyridine (—)

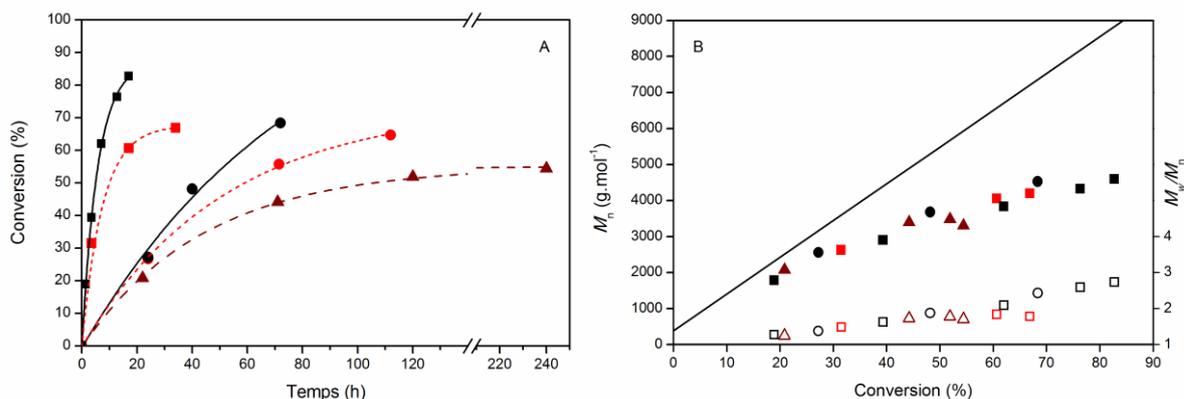


Figure 17: Polymérisation des **C7B** et **C5P** en masse amorcés par la MONAMS ([CKA]₀ : [Alkoxyamine]₀ = 62:1). **C7B** à 140 °C (■); **C7B** à 120 °C (●); **C5P** à 140 °C (■); **C5P** à 120 °C (●); **C5P** à 120 °C avec 3% de pyridine (▲); Cinétique de polymérisation (A), évolution des masses molaires expérimentales (symboles pleins) et théoriques (droite) et de la dispersité (symboles vides) (B)

Durant la polymérisation du **C5P**, l'évolution des masses molaires et de la dispersité, qui augmentent en fonction de la conversion sont similaires à celles obtenues en utilisant le **C7B** (Figure 17b). Les masses molaires expérimentales sont là aussi plus basses que les valeurs théoriques et les valeurs de dispersité sont assez proches. Ainsi, comme nous pouvions l'espérer, l'utilisation d'un radical propageant de type styryle plutôt que benzyle ne permet pas d'améliorer la qualité du contrôle des CKA.

II.4. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS

Comme indiqué plus haut, le but de ce travail est de s'assurer que les CKA peuvent homopolymériser par NMP avec l'objectif de réaliser ensuite des copolymères à blocs dont un dégradable. Deux possibilités existent : soit préparer le bloc dégradable par polymérisation de CKA et l'utiliser en tant que macroamorceur de la polymérisation de monomère vinylique classique comme le styrène, ou réaliser l'inverse et utiliser un polymère préparé par NMP à partir de monomères vinyliques classiques pour amorcer la polymérisation de CKA. Pour

préparer ce type de blocs, seulement le monomère **C7B** a été utilisé puisque le **C5P** présente un plafonnement rapide de la conversion probablement dû à la perte du caractère vivant.

Ainsi, un polymère P(C7B) a été synthétisé en utilisant le Blocbuilder MA pendant 6h à 140°C (47% de conversion, $M_n=2900 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D}=1,77$) puis isolé par précipitation dans un mélange pentane-éthanol froid, et utilisé comme macroamorceur de polymérisation du styrène à 120°C pendant 2h. Après précipitation du polymère, un déplacement du chromatogramme vers les masses molaires élevées est observé. Ce résultat prouve la présence de précurseur vivant P(C7B)-SG1 à partir duquel le PS a pu être réamorçé (Figure 18a). La faible dispersité du copolymère à bloc obtenu ($\bar{D}=1,34$) est également une preuve du caractère vivant de la portion du 1^{er} bloc réamorçant.

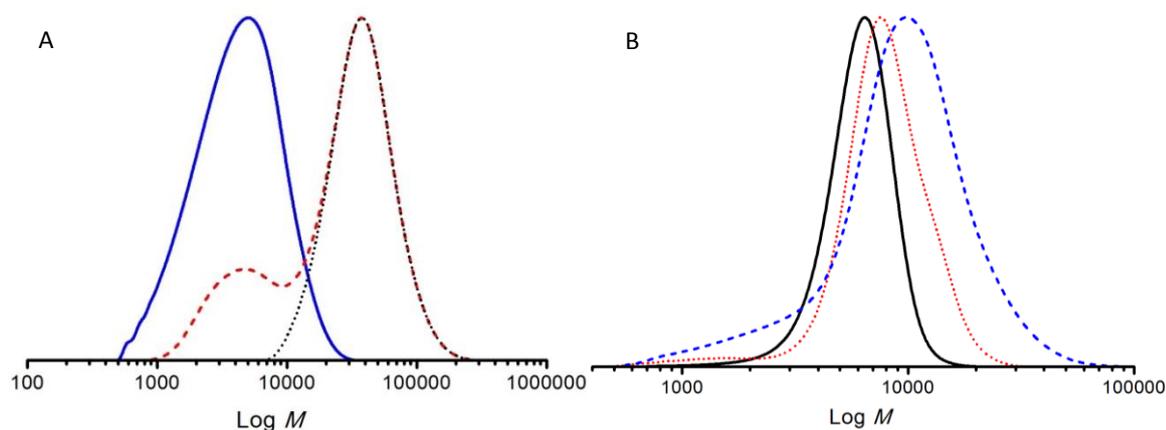


Figure 18: Distributions de masses molaires (A) du macroamorceur de P(C7B) (— ; $M_n = 2900 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{D}=1,77$), du copolymère à blocs P(C7B)-b-PS (- - -) et de la fraction pur P(C7B)-b-PS déconvoluée (.... ; $M_n = 24,000 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{D}=1,34$) et (B) du macroamorceur de PS-SG1 (— ; $M_n = 5,800 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D}=1,1$) et du copolymère à blocs PS-b-P(C7B) (..... 45 % conversion; - - - 50 % conversion).

En revanche, on observe une deuxième population sur le chromatogramme indiquant qu'une partie du macroamorceur n'a pas pu réamorcer la polymérisation. Ceci démontre la présence d'une quantité non négligeable de chaînes mortes de P(C7B) dans le 1^{er} bloc et confirme bien que des réactions secondaires ont lieu durant le procédé de polymérisation. Bien que le réamorçage ne soit pas complet, on a pu réaliser avec succès un copolymère di-bloc.

Afin de vérifier la possibilité de former un copolymère di-bloc à partir d'un polymère réalisé par NMP d'un monomère vinylique, un polymère PS-SG1 ($M_n=5800 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D}=1,1$) a été utilisé comme amorceur pour la polymérisation en masse du **C7B** à 140°C pendant 24h. Le décalage de pic sur le chromatogramme (Figure 18b) montre clairement le bon réamorçage du bloc de polystyrène. Néanmoins, comme on l'a déjà observé plus haut, il n'est pas possible d'obtenir des masses molaires élevées pour la polymérisation du P(C7B), ce qui donne un décalage du pic vers les hautes masses relativement modéré ($M_n=6600 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{D}=1,6$; $M_p=9500 \text{ g.mol}^{-1}$).

On observe là aussi l'apparition de chaînes de faibles masses durant la seconde polymérisation. Or, une expérience complémentaire a permis de vérifier que le **C7B** ne conduit pas à un auto-amorçage thermique. Ainsi, les petites chaînes observées ne pouvant être amorçées par le PS-SG1 de 6000 g.mol^{-1} ni par voie thermique prouvent qu'il y a formation de radicaux pendant la NMP du **C7B**.

III. ANALYSES COMPLEMENTAIRES

Les mécanismes impliqués lors de la polymérisation par NMP des deux monomères utilisés étant difficile à appréhender, nous avons cherché d'autres indices pour les possibles réactions secondaires. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la RMN du phosphore et la spectrométrie de masse.

III.1. SPECTROMETRIE DE MASSE

Une des méthodes de choix en spectrométrie de masse pour l'analyse de polymères est de type MALDI-TOF (Désorption-Ionisation Laser Assistée par Matrice couplée avec détecteur à Temps De Vol ; *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation - time-of-flight mass spectrometry*) [72]. Toutefois, avec cette technique, il est connu que la liaison C-ON ne résiste pas à l'ionisation MALDI, ce qui provoque sa rupture et l'expulsion du groupement SG1 en bout de chaîne polymère [73, 74]. Cette technique n'est donc pas appropriée puisque notre but est de caractériser les fonctionnalités chimiques en bouts de chaîne polymère. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une ionisation plus douce, ce qui est le cas de la méthode d'ionisation par électrospray (ou électronebulisation). Néanmoins, celle-ci est limitée à l'ionisation de masses relativement faibles.

Ainsi, nous avons réalisé la synthèse d'un polymère spécifique en visant 2000 g.mol^{-1} et en polymérisant pendant 24h à 140°C (90% de conversion) puis analysé le produit purifié par ESI-MS (Electrospray Ionization – Mass Spectrometry). D'après les résultats présentés Figure 19, différentes distributions de masses ont été observées dont les quatre majoritaires ont pu être identifiées et confirmées par des mesures de masses exactes de différents pics (Tableau 4). Toutes ces distributions présentent des écarts entre pics de 162 Da correspondant à la masse molaire de l'unité monomère **C7B**. De la sorte, le polymère formé est bien du poly(C7B) dont les extrémités de chaînes α et ω varient d'une distribution à l'autre.

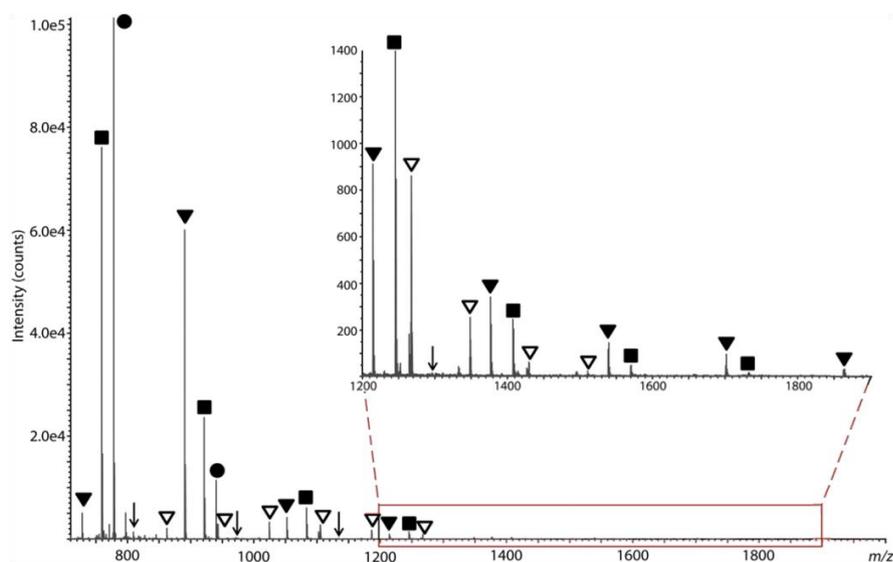
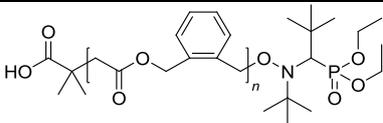
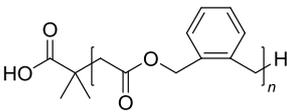
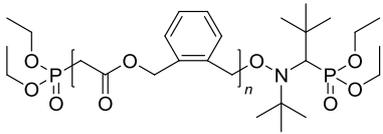
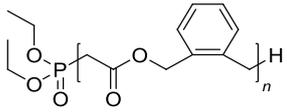


Figure 19: Spectre de masse électrospray en mode positif de l'échantillon de P(C7B), présentant 4 distributions différentes d'oligomères de P(C7B) sous forme d'adduits sodium monochargés (symboles pleins) et doublement chargés (symboles vides), caractérisés par des masses totales de bouts de chaîne de 381 Da (\blacktriangledown), 88 Da (\blacksquare), 431 Da (\bullet), et 138 Da (\blacktriangledown).

Les chaînes correspondant au polymère vivant attendu amorcé par le radical 1-carboxy-méthyléthyle (MAMA-) en bout de chaîne α et terminé en position ω par le nitroxyde SG1 (soit $m_\alpha + m_\omega = 381$ Da) ont été détectées sous formes d'espèces monochargées ($n=2-9$) et doublement chargées ($n=7-16$), respectivement indiquées par des triangles pleins et vides sur la Figure 19.

Les autres distributions d'oligomères de PC7B détectées sont simplement sodées : la deuxième distribution la plus présente désignée par des carrés correspond à des adduits sodium de P(C7B) amorcés par le groupe MAMA- (α) et terminés par un hydrogène (ω) (soit $m_\alpha + m_\omega = 88$ Da, avec $n=3-10$).

Tableau 4: Mesures de masses exactes des différentes distributions

Structure	n	Composition élémentaire	m/z_{theo}	m/z_{exp}	Erreur abs. (mDa)	Erreur rel. (ppm)
 $m_\alpha + m_\omega = 381$ Da (▼)	3	$C_{47}H_{66}NO_{12}PNa^+$	890,4215	890,4204	- 1,1	- 1,2
	4	$C_{57}H_{76}NO_{14}PNa^+$	1052,4896	1052,4905	+ 0,9	+ 0,9
 $m_\alpha + m_\omega = 88$ Da (■)	3	$C_{34}H_{38}O_8Na^+$	597,2459	597,2419	- 4,0	- 6,7
	4	$C_{44}H_{48}O_{10}Na^+$	759,3140	759,3115	- 2,5	- 3,3
 $m_\alpha + m_\omega = 431$ Da (●)	3	$C_{47}H_{69}NO_{13}P_2Na^+$	940,4136	940,4143	+ 0,7	+ 0,7
	4	$C_{57}H_{79}NO_{15}P_2Na^+$	1102,4817	1102,4819	+ 0,2	+ 0,2
 $m_\alpha + m_\omega = 138$ Da (▼)	4	$C_{44}H_{51}O_{11}PNa^+$	809,3061	809,3130	+ 6,9	+ 8,5
	5	$C_{54}H_{61}O_{13}PNa^+$	971,3742	971,3835	+ 9,3	+ 9,6

De manière plus inattendue, la distribution désignée par des ronds dont la somme des masses de bouts de chaînes vaut $m_\alpha + m_\omega = 431$ Da présente, d'après les valeurs de masses exactes, deux atomes de phosphore par chaîne. En supposant que le groupe SG1 est présent en groupement terminal ω , les oligomères sodés de P(C7B) devraient contenir un groupe diéthylphosphonate en bout de chaîne α ($m_\alpha + m_\omega = 431$ Da). Cette supposition de structure est supportée par des mesures de masses exactes avec une erreur inférieure au ppm (distribution III, Tableau 4). En conséquence, la 4^{ème} distribution particulièrement faible (flèches) devrait consister en des oligomères de P(C7B) comportant un groupement diéthylphosphonate ainsi qu'un hydrogène en bout de chaîne ($m_\alpha + m_\omega = 138$ Da). La faible précision de masse des ions de cette dernière distribution (≈ 10 ppm) en comparaison des 3 autres s'explique par la très faible abondance de celle-ci.

Ces structures ont également été confirmées par l'étude MS/MS des différents composés. Cette technique consiste à fragmenter des ions sélectionnés, puis, par l'étude des ions fragments recueillis et la connaissance des mécanismes de fragmentation, on peut remonter à la structure des ions parents [75].

Les mécanismes de fragmentation n'étant pas connus pour ce type de structures polymères, nous avons tout d'abord analysé la distribution I dont la structure correspondant au polymère vivant ne fait aucun doute. Un mécanisme de fragmentation du polyester par dépolymérisation-cyclisation de la structure a pu être déterminé (Figure 20). Comme attendu pour une chaîne polymère terminée par le groupement SG1, on assiste tout d'abord à la fragmentation de l'ion parent de $m/z=890$ Da par rupture homolytique de la liaison C-ON et perte du SG1 (294 Da) pour donner un ion radicalaire. Ensuite, la fragmentation de cette espèce s'effectue par élimination d'un fragment neutre de 148 Da sous forme d'une lactone à 6 chaînons. Enfin, l'élimination d'un fragment de masse égale au monomère **C7B** (162 Da) est également effectué par fragmentation-cyclisation pour former de la 2,3-benzocaprolactone et l'ion radicalaire de $m/z=286$ Da.

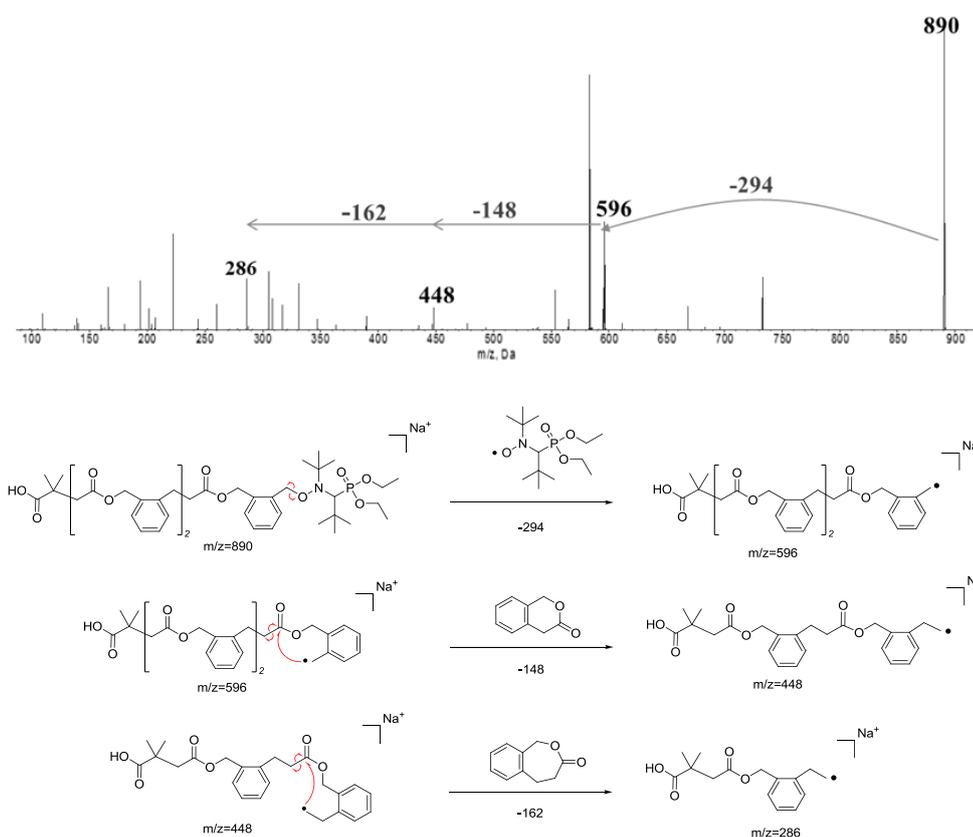


Figure 20: Spectre de masse MS/MS issu de la fragmentation d'un ion de la distribution I où $n=3$ et mécanisme de fragmentation associé

Grâce à la connaissance du mécanisme de fragmentation MS/MS du P(C7B)-SG1, nous avons pu réaliser la même analyse de la distribution III comportant 2 atomes de phosphore. Le spectre de masse résultant (Figure 21) nous permet de confirmer la présence initiale du fragment SG1 en position ω puisqu'on observe l'élimination d'un fragment de 294 Da à partir de l'ion parent de $m/z=940$ Da. Le mécanisme de fragmentation similaire est ensuite observé puisqu'il y a tout d'abord l'élimination d'un premier fragment de 148 Da puis des unités monomère à 162 Da. Ceci prouve que la structure de l'oligomère est la même et que seul le fragment

final de $m/z=174$ Da est différent. La masse du fragment résiduel correspond parfaitement avec la structure du groupe α proposé précédemment.

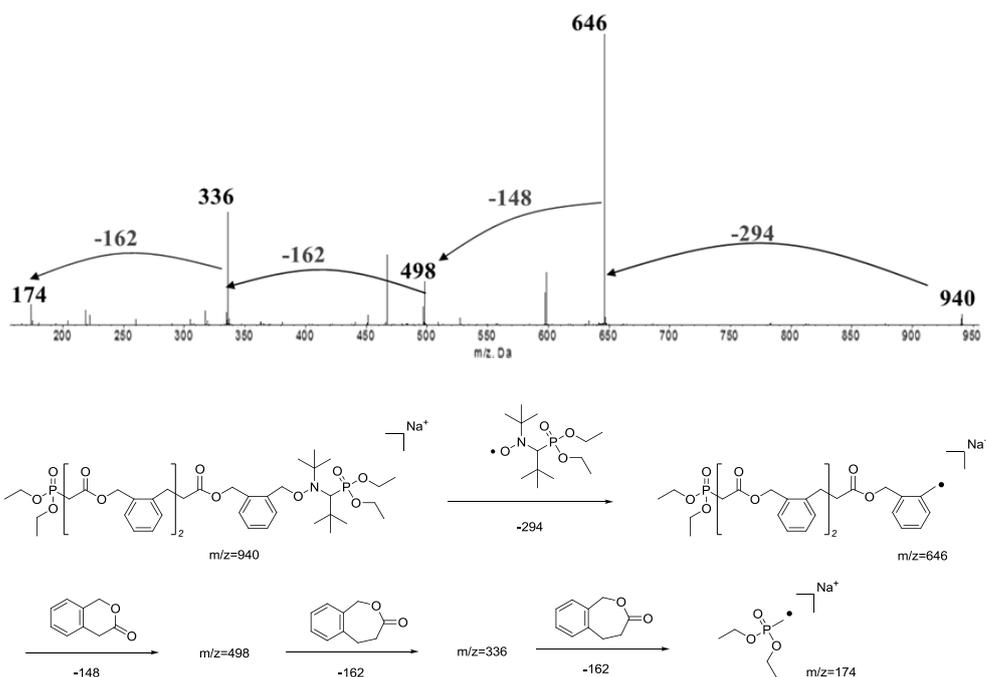


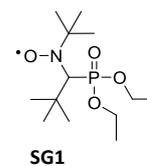
Figure 21: Spectre de masse MS/MS issu de la fragmentation d'un ion de la distribution III où $n=3$ et mécanisme de fragmentation associé

Ainsi, les distributions de masse observées démontrent d'une part la présence d'espèces vivantes terminées par le nitroxyde SG1 ainsi que de chaînes mortes terminées par arrachement d'hydrogène, et d'autre part la présence d'espèces amorcées par le groupement MAMA mais également par un autre groupement phosphoré, probablement de type diéthylphosphonyle.

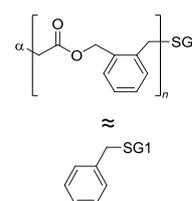
Les résultats obtenus ici d'après un poly(C7B) de faible masse molaire sont représentatifs des analyses préliminaires réalisées par ionisation MALDI sur des polymères de plus hautes masses molaires ($M_n=5000$ g.mol⁻¹), à la masse du SG1 près.

III.2. RMN DU PHOSPHORE

Pour approfondir l'étude des réactions secondaires possibles, nous avons mis à profit la particularité du nitroxyde SG1 qui présente un groupement phosphoré en réalisant des analyses par RMN ^{31}P . Sous forme d'alcoxyamine, le déplacement chimique de l'atome de phosphore du SG1 est situé généralement dans une zone comprise entre 23 et 26ppm.



Tout d'abord, les spectres RMN ^{31}P des prélèvements bruts durant la polymérisation présentent tous le pic à 24,52ppm qui est caractéristique des chaînes vivantes terminées par l'enchaînement Ar-CH₂-SG1 puisqu'il correspond avec le pic à 24,45ppm de l'alcoxyamine modèle Benzyle-SG1 (Figure 22). Néanmoins, celui-ci diminue au cours de la polymérisation pour laisser place à d'autres pics.



En effet, durant toute la polymérisation, on note en particulier l'apparition des pics à 19,5 ppm et -0,9ppm (-0,88 exactement) et également dans une moindre mesure d'autres à 16,7 ; 9,6 et 20,5 ppm. Ces différents pics deviennent plus intenses avec la conversion et indiquent la présence d'autres espèces phosphorées dans le milieu ; provenant logiquement de sous-produits issus du SG1. La purification du polymère par précipitation dans un mélange pentane-éthanol permet d'éliminer les pics secondaires de faible intensité. En revanche, le polymère purifié présente toujours les pics à 24,52 et 19,5ppm (Figure 22).

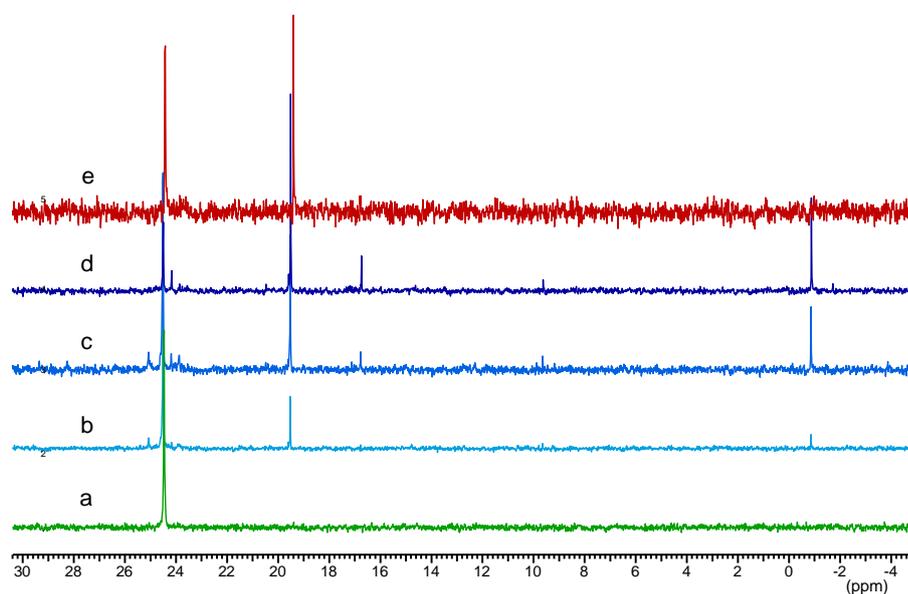


Figure 22: Spectres RMN ^{31}P de l'alcoxyamine benzyle-SG1 (a), des milieux de polymérisation bruts à 30% (b), 50% (c), 60% (d) de conversion en monomère et du polymère purifié par précipitation (e)

Cette caractéristique est tout à fait inhabituelle durant la NMP de monomères vinyliques, mais des résultats similaires ont pu être observés durant la polymérisation du **C5P** (Figure 23).

Dans ce cas, on observe 2 pics d'alcoxyamines correspondant aux 2 diastéréoisomères (23,5 et 24,6ppm) de la macro-alcoxyamine terminée Styryle-SG1. On retrouve le pic intense à 19,5ppm ainsi que plusieurs pics dans la zone 16-17ppm. Le pic à -0,9ppm est en revanche absent au profit d'un autre pic à 7,4ppm. Ces dernières différences pourraient être un effet du changement de structure du monomère, mais également de la présence de pyridine dans le cas du **C5P**.

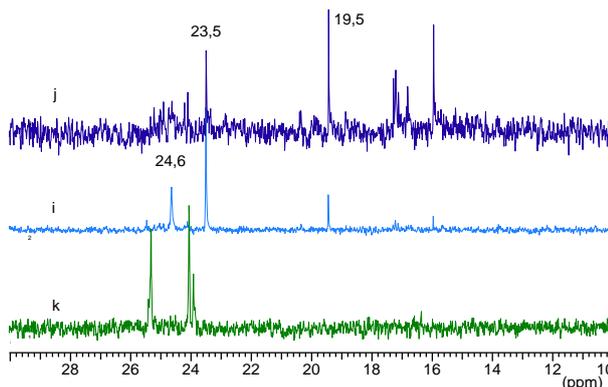
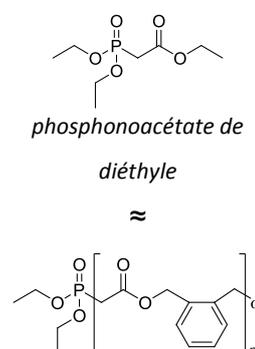


Figure 23: Spectres RMN ^{31}P d'un PS-SG1 (k), du milieu brut de polymérisation du monomère **C5P** à différents temps de polymérisation (22 et 71h soit 21 et 44% de conversion) à 120°C.

Puisque l'analyse en spectrométrie de masse nous a indiqué la présence d'une distribution amorcée par un radical diéthyle phosphonyle, nous avons analysé par RMN ^{31}P le phosphonoacétate de diéthyle dont la structure devrait être similaire au bout de chaîne correspondant. Le déplacement chimique obtenu du produit commercial (19,7ppm) [76] est en bon accord avec le pic à 19,5ppm attribué au groupe diéthyle phosphonyle ayant amorcé certaines chaînes polymères (Figure 24). Ainsi, cette hypothèse est confirmée. Il est important d'indiquer que ce type de réactions secondaires n'a jamais été identifié durant la NMP d'autres monomères.



Les autres pics observés en RMN ^{31}P n'ont pu être attribués avec autant de certitude. Néanmoins, quelques hypothèses peuvent être formulées: La présence de radicaux diéthyle phosphonyle dans le milieu semblant avérée, ceux-ci pourraient également se recombinaient à des radicaux créés préalablement par arrachement d'hydrogène sur les positions activées des monomères (Figure 25). Les pics observés vers les 17ppm pourraient être expliqués de cette façon puisque des valeurs similaires ont été trouvées pour des structures proches [77, 78]. D'autre part, sans que l'on ait de certitude ni de mécanisme associé, le pic à -0,9 ppm pourrait être attribué à du phosphate de triéthyle puisque son déplacement chimique en RMN ^{31}P est dans la zone comprise entre -0,8 et -1,3ppm [79, 80].

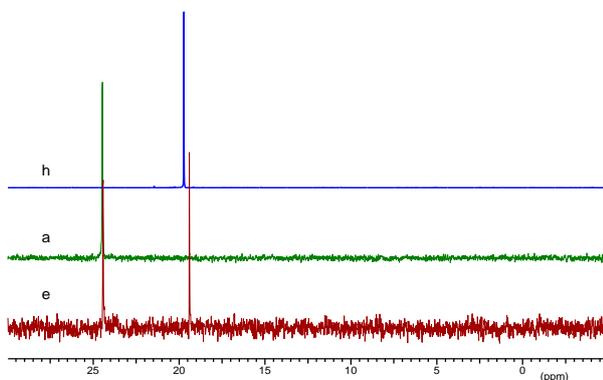


Figure 24: Spectres RMN ^{31}P du poly(C7B) amorcé par le BlocBuilder MA et purifié (e), de l'alcoxyamine benzyle-SG1 (a) et du phosphonoacétate de diéthyle (h)

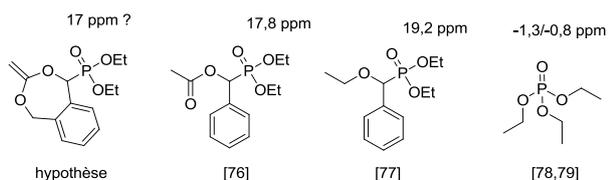


Figure 25: Explication hypothétique des pics secondaires en RMN ^{31}P

Le suivi des polymérisations par RMN du phosphore nous permet ainsi d'observer l'évolution de ces différents pics en fonction de la conversion. En intégrant de tous les pics et en normant le total à 100%, la somme des pics

situés dans la zone des alcoxyamines correspond au pourcentage de SG1 présent aux extrémités de chaînes par rapport à la quantité de SG1 introduite au départ (Figure 26a). En faisant tout d'abord l'approximation que toutes les chaînes de polymère sont exclusivement amorcées par le groupement MAMA et qu'il n'y a pas de réactions de transfert, on peut considérer que le pourcentage de phosphore sous forme de groupe SG1 s'apparente au taux de chaînes vivantes. Ainsi, on observe une diminution continue et quasiment linéaire du nombre de chaînes vivantes avec la conversion. L'accentuation de cette perte de caractère vivant avec la température est faible voire presque négligeable. Par conséquent, les mécanismes de dégradations semblent peu dépendants de la température. D'autre part, ces résultats sont en bon accord avec l'observation faite durant la préparation de copolymères à blocs : après 50% de conversion, environ 50% des chaînes sont à même de réamorcer une polymérisation.

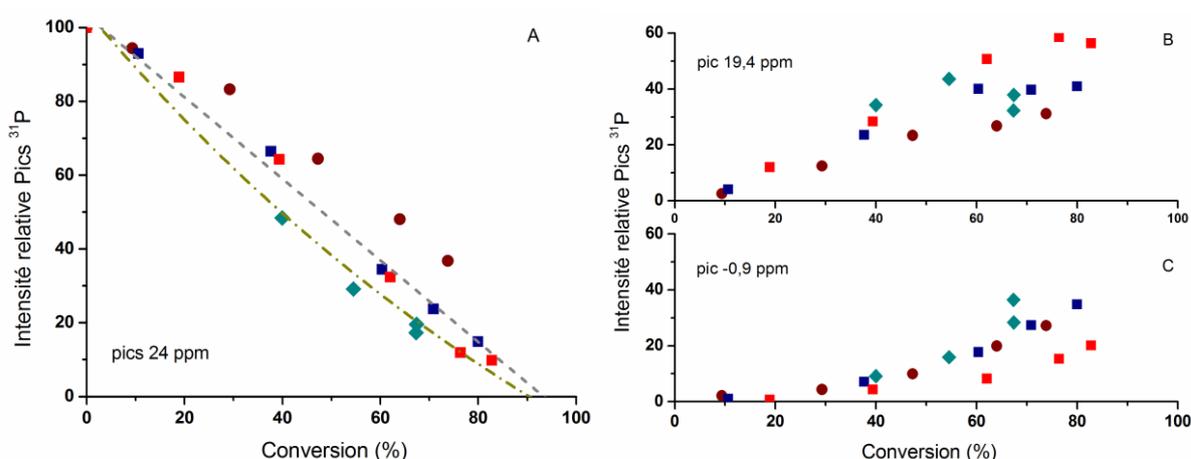


Figure 26 : Suivis RMN ³¹P des polymérisation en masse du C7B amorcée par le Blocbuilder MA ([C7B]₀ : [BlocBuilder]₀ = 62:1) à 120°C (●), 140°C (■) et 160°C (◆) et amorcée par la MONAMS ([C7B]₀ : [MONAMS]₀ = 62:1) à 120°C (□) ; pourcentage des pics d'alcoxyamine, moyenne (- - -), taux de chaînes vivantes moyen (- · - ·) (A) et des pics à 19,5ppm (B) et -0,9 ppm (C)

L'évolution des pics représentatifs des réactions secondaires à 19,4 et -0,9 ppm (Figure 26b,c) montre également une croissance relativement linéaire de leur intensité avec la conversion aux différentes températures testées. On remarque qu'à chaque conversion, l'intensité du pic à 19,4 ppm (Figure 26b) concorde avec environ la moitié du taux de chaîne vivante (Figure 26a). Ainsi, il semble qu'en moyenne, la moitié des groupements phosphorés issus de la dégradation de SG1 forme de nouvelles chaînes. En prenant alors en compte la quantité de nouvelles chaînes amorcées par le radical diéthyle phosphonylé durant la polymérisation, cela nous permet d'affiner notre évaluation du taux de chaînes vivantes comme on peut le voir sur la Figure 26a (courbe trait-pointillé - · - ·). Comme attendu, cette seconde estimation du taux de chaînes vivantes est plus faible car un plus grand nombre de chaînes polymères sont considérées mais reste extrêmement proche de la première estimation (- - -). Puisque nous prenons en compte seulement les éléments que nous connaissons, il est probable que le vrai taux de chaînes vivantes soit au maximum égal à notre évaluation ou plus faible.

IV. MECANISMES ET REACTIONS SECONDAIRES

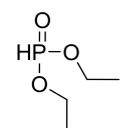
Les analyses précédentes mettent en évidence de manière complémentaire le même constat : Tout au long de la polymérisation, le nitroxyde SG1 phosphoré se dégrade, conduisant d'une part à la perte partielle du caractère contrôlé et vivant et la formation de fragments phosphorés dont le radical diéthyle phosphonyle, capable d'amorcer d'autres chaînes. En effet, l'électrophilie de ce type de radical est connue pour amener à une addition radicalaire extrêmement efficace et rapide sur des alcènes riches en électrons [81], tels que les CKA. La question principale consiste maintenant à comprendre à partir de quel mécanisme le SG1 est dégradé pour former ce radical phosphoré. D'autres espèces phosphorées sont produites mais n'ont pas été attribuées avec certitude. Comme celles-ci ne sont pas présentes sur le polymère après précipitation et que l'analyse de spectrométrie de masse n'a pas démontré la présence importante d'autres distributions de masses, nous nous sommes focalisés sur les possibilités de création des radicaux phosphorés.

IV.1. HYPOTHESES

◆ Ces résultats pourraient tout d'abord être expliqués par la relative instabilité du SG1 libre à haute température (Figure 27). En effet, le temps de demi-vie du SG1 libre à 120°C est d'environ 15h sous atmosphère inerte [82]. Puisque les temps de polymérisation sont ici très longs (70h à 120°C) en comparaison aux 2-5h nécessaire à la NMP du styrène et des acrylates [20]. Il est possible que cette stabilité joue ici un rôle important. Bien que l'on ne connaisse pas les mécanismes de dégradation du SG1 libre par voie thermique, on pourrait envisager qu'il y ait libération d'un radical diéthyle phosphonyle dans le milieu.

Pour tenter d'apporter d'autres éléments, nous avons réalisé des tests de dégradation thermique de l'alcoxyamine benzyle-SG1 dans le tert-butyle benzène en présence ou en absence d'air. Les spectres de RMN ^{31}P obtenus sont tout à fait distincts de ceux précédemment observés et ne nous ont pas permis de conclure.

En revanche, il a été récemment montré que l'hydroxylamine dérivée du SG1 (SG1-H) est très instable et que l'unique composé phosphoré retrouvé suite à sa décomposition est le phosphite de diéthyle [83]. Cette information supporte l'hypothèse d'une stabilité relativement faible de la liaison C-P et donc la possible dégradation thermique du SG1 par libération de radicaux diéthyle phosphonyle.



Phosphite de diéthyle

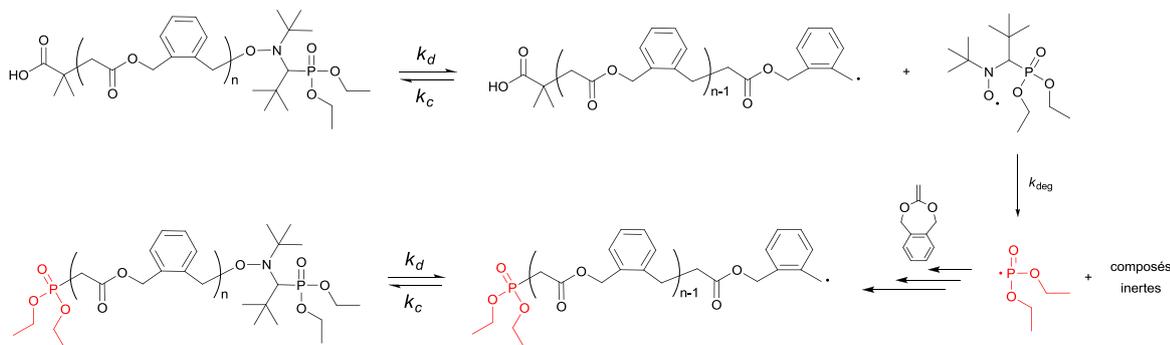
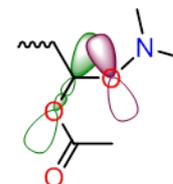


Figure 27: Mécanisme proposé pour la NMP du **C7B**, prenant en compte la dégradation thermique du SG1 sous sa forme libre

♦ Une explication alternative consiste à considérer la dissociation de la liaison CO-N, suivie par la dégradation du radical aminyle résultant. Durant la polymérisation des CKA, le temps de vie du macroradical acétyle est relativement court mais pourrait être suffisant pour que cette espèce soit également piégée par le nitroxyde (Figure 28). Alors que l'alcoxyamine résultante devrait être a priori très encombrée stériquement, le groupe alkyle serait fonctionnalisé par 2 hétéroatomes en position α du groupe NO, de la même manière que pour l'alcoxyamine basée sur l'acétate de vinyle.

Or, une étude de modélisation moléculaire a déjà été effectuée sur ce type d'alcoxyamine et a permis d'expliquer l'impossibilité de contrôler l'acétate de vinyle par NMP. En effet, la présence d'un oxygène en α du groupe NO modifie radicalement la polarité de la liaison C-ON et accentue fortement l'hyperconjugaison entre les doublets non liants de l'oxygène du nitroxyde avec l'orbitale anti-liante $\sigma^*(\text{CO})$ adjacente [84]. La liaison C-ON est alors renforcée tandis que la liaison CO-N est fragilisée.



Par analogie, dans le cas où une partie des nitroxydes réagit avec les macroradicaux acétalyles durant la polymérisation, la macroalcoxyamine résultante ne serait plus en mesure de se redissocier mais plutôt de se décomposer par la rupture de la liaison CO-N. Du fait de leur instabilité, les radicaux aminyle libérés se dégraderaient alors par rupture de la liaison C-P pour former un radical diéthyl phosphonyle et l'imine correspondante.

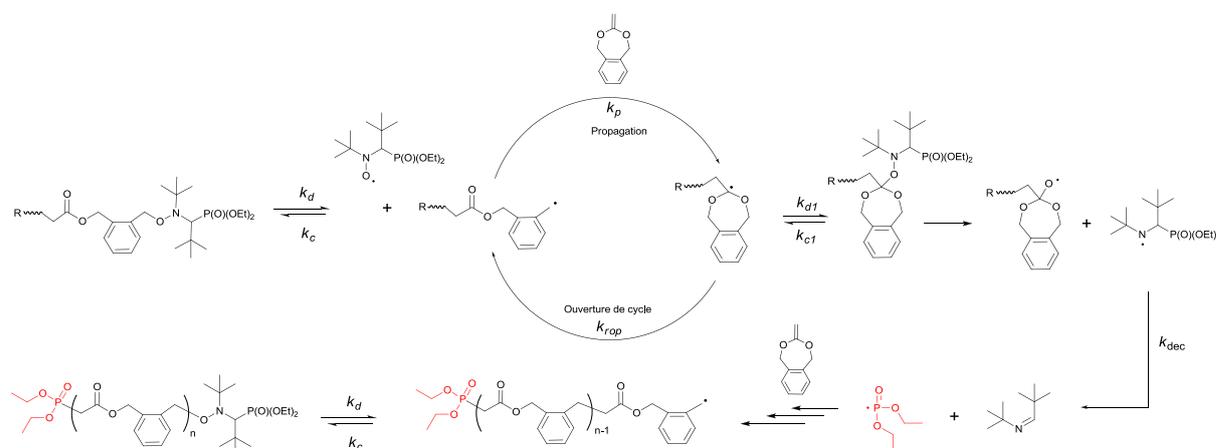
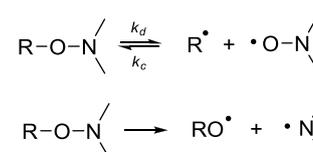


Figure 28: Mécanisme proposé pour la NMP du **C7B**, prenant en compte le piégeage du macroradical acétyle

IV.2. CALCULS DFT

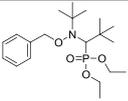
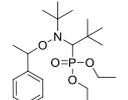
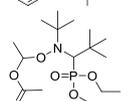
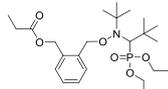
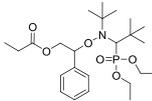
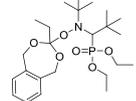
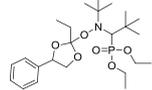
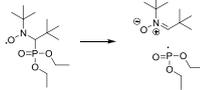
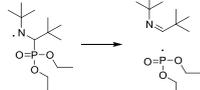
Deux mécanismes principaux étant possibles, nous avons réalisé des calculs de DFT pour déterminer théoriquement les différences d'énergies de dissociation des différentes liaisons (en anglais, Bond Dissociation Energy – BDE), principalement les liaisons C-ON et CO-N.



Ces calculs ont été réalisés avec différents niveaux de théories (B3LYP, B3P86, BMK) puisqu'il a été montré que la méthode sélectionnée peut amener à de fortes différences avec les données expérimentales [85, 86]. Ces

différents niveaux de théorie sont toujours moins coûteux en temps que la méthode G3(MP2)RAD là encore préconisée par Coote [85] mais sont tout à fait utiles pour déterminer les BDE des liaisons C-ON et CN-O des alcoxyamines de manière relative. En particulier, il a été reporté que dans certains cas, B3LYP et B3P86 surestiment l'effet de stabilisation des BDE [85]. La méthode BMK semble plus efficace et donne des prédictions de BDE tout à fait raisonnables (voir Annexe IV-1).

Tableau 5: BDE calculés (C-ON, CO-N et C-P) pour différentes alcoxyamines et molécules avec la méthode UBMK/6-31G(d)//UBMK/6-31G(d)

Alcoxyamine à partir du nitroxyde SG1		BDE (C-ON) (kJ.mol ⁻¹)	BDE (CO-N) (kJ.mol ⁻¹)	BDE (C-P) (kJ.mol ⁻¹)
Benzyle		142,2 ^a	182,1	-
Styryle		124,0 ^b	163,0	-
VAc		178,3	152,7	-
C7B ouvert		134,5	175,5	312,4
C5P ouvert		124,4	159,0	-
C7B acétal		171,5	156,0	307,7
C5P acétal		188,4	168,4	-
SG1		-	-	175,7
Aminyle		-	-	56,6 ^c

a: valeur expérimentale $E_{\sigma} = 134,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b: valeur expérimentale $E_{\sigma} = 124,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

c: barrière énergétique calculée B3LYP/6-31G(d) $E_{\sigma} = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Quels que soient les niveaux de théorie utilisés, les tendances pour les valeurs de BDE CO-N et BDE CN-O sont similaires, et seules les valeurs absolues diffèrent. BMK/6-31G(d) est la méthode dont les valeurs correspondent le mieux avec les données expérimentales pour les alcoxyamines Styryle et benzyle-SG1. Ainsi, nous avons choisi ce niveau de théorie pour comparer les différentes alcoxyamines. Les résultats sont résumés dans le Tableau 5.

Les calculs montrent tout d'abord que les alcoxyamines basées sur les monomères vinyliques "classiques" ont toujours des BDE C-ON plus basses que les BDE CO-N, permettant ainsi la dissociation sélective de la liaison C-ON. Lorsqu'un hétéroatome est présent en position α du centre radicalaire, la stabilisation par effet anomérique inverse le mécanisme de dissociation de la liaison. Par exemple, dans le cas de l'alcoxyamine basée sur l'acétate de vinyle, la BDE CO-N est plus basse que la BDE C-ON.

Un comportement similaire est obtenu avec les alcoxyamines basées sur des radicaux de type acétalyle, et ce quelle que soit la structure du radical (**C7B** ou **C5P**) :

◆ En effet, l'observation des valeurs de BDE calculées pour les alcoxyamines après ouverture basée sur le **C5P** ($C5P-SG1_{ouvert}$) sont similaires à la styryle-SG1. De même, dans le cas de l'alcoxyamine $C7B-SG1_{ouvert}$, les différences de BDE vont dans le même sens (C-ON < CO-N) mais les valeurs entre $C7B-SG1_{ouvert}$ et benzyle-SG1 sont moins proches que $C5P-SG1_{ouvert}$ et styryle-SG1. Il semble que la chaîne positionnée en position ortho du cycle benzénique diminue la BDE C-ON de l'alcoxyamine $C7B-SG1_{ouvert}$ et ainsi la vitesse de décomposition de ce composé (134 kJ.mol^{-1}) est intermédiaire entre les alcoxyamines benzyle-SG1 (142 kJ.mol^{-1}) et styryle-SG1 (124 kJ.mol^{-1}).

◆ D'autre part, le SG1 pourrait effectivement piéger le macroradical acétalyle avant ouverture du cycle. En effet, les macroalcoxyamines résultantes $C5P-SG1_{acétal}$ et $C7B-SG1_{acétal}$ seraient suffisamment stables (BDE (C-ON)= $171-190 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour empêcher toute dissociation et consommer de manière irréversible le nitroxyde. De plus, les BDE CO-N étant plus basses ($156-168 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ce type d'espèce devrait se décomposer par rupture homolytique de la liaison CO-N pour libérer un radical aminyle et un radical alcoyle.

D'autres calculs DFT ont ensuite été effectués pour avoir une estimation de la force des liaisons C-P. En effet, les analyses de spectrométrie de masse et de RMN du phosphore ont montré la présence de radicaux diéthyle phosphonyle dans le milieu. Les calculs montrent que la BDE(C-P) du nitroxyde libre SG1 est proche de 175 kJ.mol^{-1} alors que la valeur est seulement de 60 kJ.mol^{-1} dans le cas du radical aminyle. Pour avoir un élément de comparaison, les BDE des liaisons C-P des alcoxyamines basés sur le **C7B** montrent la présence de liaisons très fortes ($>300 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ainsi, la formation de radicaux diéthyle phosphonyle serait immédiate dans le cas d'une rupture de la liaison CO-N mais serait moins favorisée par dégradation directe du SG1 libre.

IV.3. MODELISATION PREDICI

Puisque les calculs DFT montrent que les 2 mécanismes proposés peuvent avoir lieu, des modélisations PREDICI ont été réalisées pour tenter de discriminer d'entre les possibilités, le phénomène responsable de la perte du caractère contrôlé et vivant durant la polymérisation. De nombreuses constantes cinétiques sont nécessaires pour établir le schéma cinétique or, nous avons vu que très peu de données sont disponibles pour les monomères CKA.

Ainsi, à partir des schémas cinétiques déjà présentés dans les chapitres précédents, nous avons rajouté un équilibre NMP puis successivement les réactions élémentaires correspondant aux mécanismes proposés (voir le schéma cinétique Tableau 6). Il est important de noter que le but de ces modélisations n'est pas de déterminer des constantes cinétiques en "fittant" des données expérimentales car il y a trop d'approximations, mais véritablement d'observer les effets de différents mécanismes proposés pour analyser leur pertinence et tenter de discriminer entre les deux réactions secondaires possibles.

Les coefficients cinétiques k_{rop} , k_p et k_{add} sont issus des calculs par modélisation moléculaire réalisés précédemment tandis que les constantes k_{dim} et k_t sont fixées comme précédemment. Les autres coefficients associés au modèle sont discutés par la suite.

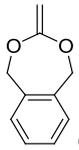
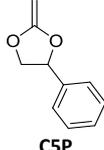
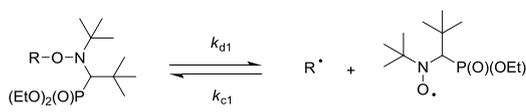
IV.3.1. SYSTEME MODELE

- ◆ La dissociation des alcoxyamines BlocBuilder MA et MONAMS a largement été décrite, et les valeurs k_{d1} et k_{c1} sont issues de la littérature [20]. En revanche, les constantes de dissociations et recombinaisons des macroalcoxyamines présentes dans notre système ne sont pas connues.

- ◆ Le macroaradical propageant du **C7B** étant de type benzylique, la chaîne alkyle en position ortho devrait augmenter la valeur de k_d par rapport à l'alcoxyamine modèle Benzyle-SG1. Pour estimer correctement ce coefficient, nous nous sommes appuyés sur l'approche développée par Marque et Coote [87] établissant une relation linéaire pour évaluer le k_d en fonction de l'énergie de stabilisation des radicaux alkyle et nitroxyde (RSE), du potentiel d'ionisation vertical (VIP) et de l'encombrement stérique du radical alkyle (via l'angle direct du cône de Tolmann [88]). L'avantage de cette méthode est de permettre une meilleure appréciation des coefficients k_d et k_c comparé à une simple relation avec la valeur de BDE C-ON. Les calculs effectués au niveau G3(MP2)RAD (Annexe IV-2) ont permis d'obtenir une valeur de $k_d=9,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, plus élevée que pour l'alcoxyamine modèle ($3,14.10^{-4} \text{ s}^{-1}$). En utilisant la même démarche, nous avons pu évaluer une valeur de k_c proche de $1,0.10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

En ajoutant simplement cet équilibre spécifique de NMP au système de R-ROP, la modélisation PREDICI montre une polymérisation extrêmement lente à 120°C avec une conversion inférieure à 20% en 120h mais présentant les caractéristiques d'une polymérisation vivante et contrôlée (Figure 29).

Tableau 6: Schéma cinétique et coefficients utilisés pour modéliser la polymérisation NMP des monomères **C7B** et **C5P** à 120°C

Réaction élémentaire	coefficient	 C7B	 C5P
	k_{d1} (BlocBuilder)	$2,4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	-
	k_{d1} (MONAMS)	$2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$R^* + R^* \xrightarrow{k_{dim}} R-R$	k_{c1} (BlocBuilder)	$5,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-
$R^* + \text{Monomère} \xrightarrow{k_{add}} \text{Radical}$	k_{c1} (MONAMS)	$2,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Radical} \xrightarrow{k_{rop}} \text{Radical}$	k_{dim}	$2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Radical} \xrightarrow{k_{rop}} \text{Radical}$	k_{add} (BlocBuilder)	$3,7 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-
$P_n \text{ radical} + \text{Monomère} \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \text{ radical}$	k_{add} (MONAMS)	$4,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$P_n \text{ radical} \xrightarrow{k_{rop}} P_{n+1} \text{ radical}$	k_{rop}	$1,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$3,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
$P_n \text{ radical} \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \text{ radical}$	k_p	$1,4 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,0 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$P_n \text{ radical} + \text{Phosphorane ylide} \xrightleftharpoons[k_c]{k_d} P_n \text{ radical} + \text{Phosphorane oxide}$	k_d	$9,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$3,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
	k_c	$1,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$P_n^* + P_n^* \xrightarrow{k_t} \text{Chaines mortes}$	k_t	$2,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<hr/>			
$\text{Phosphorane oxide} \xrightarrow{k_{deg}} \text{Inerte} + \text{Phosphorane radical}$	k_{deg}	$1,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$1,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
$\text{Phosphorane radical} + \text{Monomère} \xrightarrow{k_{addP}} \text{Radical}$	k_{addP}	$1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<hr/>			
$P_n \text{ radical} + \text{Phosphorane ylide} \xrightarrow{k_{trap}} P_n \text{ radical} + \text{Phosphorane oxide}$	$k_{c,trap}$	$4,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$P_n \text{ radical} \xrightarrow{k_{dec}} \text{Chaines mortes} + \text{Phosphorane radical}$	k_{dec}	$9,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$9,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

IV.3.2. MECANISME DE DEGRADATION THERMIQUE

Dans un deuxième temps, nous avons ajouté une étape correspondante au mécanisme de dégradation thermique du SG1 caractérisé par k_{deg} et la formation d'un radical diéthyle phosphonyle pouvant amorcer de nouvelles chaînes dans le milieu.

- ◆ On considère ici un cas extrême où toute dégradation du SG1 produit un radical diéthyle phosphonyle. L'addition de ce radical phosphoré sur les alcènes riches en électrons est extrêmement rapide. La valeur choisie a donc été fixée à $1.10^4 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$. Notons qu'à partir de la valeur de $5.10^2 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ et au-delà, les résultats de modélisation sont similaires.

- ◆ La constante cinétique clé pour ce mécanisme de dégradation est k_{deg} . Celle-ci a été déterminée à partir du travail de Fisher et al. [82] qui ont mesuré un temps de demi-vie du nitroxyde de 15h à 120°C et ont montré que sa décomposition suit une loi du 1^{er} ordre. De la sorte, la valeur de k_{deg} est de $1,3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Avec cette valeur, les résultats de modélisation correspondent très peu avec les données expérimentales (Figure 29). Pour que les conversions et le taux de chaînes vivantes soient mieux représentés, il est nécessaire d'augmenter la vitesse de décomposition à $1,3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Le temps de demi-vie du nitroxyde serait alors extrêmement bas (<2h), et pourtant le système serait encore assez bien contrôlé ($D \leq 1,5$). Pour s'approcher d'un système aussi peu contrôlé que nous l'indique l'expérience, il serait nécessaire d'avoir un temps de demi-vie du nitroxyde de seulement quelques minutes ($k_{deg}=1,3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$) ce qui est absolument contraire aux issues de la littérature, donc pas réaliste.

Ainsi, il semble que la seule dégradation thermique du SG1 ne suffise pas à expliquer entièrement les résultats de polymérisation observés, alors même que nous avons tenté d'en accentuer les effets. En revanche, l'effet de cette dégradation n'est pas du tout négligeable et donc la prise en compte de ce mécanisme semble absolument nécessaire (avec $k_{deg}=1,3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

IV.3.3. MECANISME DE DEGRADATION PAR RECOMBINAISON DU RADICAL ACÉTALYLE

Afin d'améliorer notre schéma cinétique, nous avons considéré la réaction de piégeage des macroradicaux acétalyle ($k_{c,trap}$) par le SG1, ainsi que la dissociation de la liaison CO-N (k_{dec}) de l'alcoxyamine résultante pour former un radical diéthyle phosphonyle.

- ◆ La recombinaison du SG1 sur un macroradical acétalyle ou portant un hétéroatome en position α (par ex. l'acétate de vinyle) n'a jamais été étudiée, dès lors la relation linéaire utilisée précédemment ne peut être directement utilisée. Nous savons seulement que les valeurs de k_d et k_c sont généralement anticorrélées [89] et que la valeur de k_d de l'alcoxyamine est faible à cause de l'effet anomère [84]. Ainsi, on peut s'attendre à une valeur de $k_{c,trap}$ plutôt élevée. Pour l'évaluer, nous nous sommes basés sur les travaux d'Ingold [90, 91] reliant le $\log(k_c)$ avec la BDE_{C-H} de l'alcane correspondant. Les BDE_{C-H} du macroradical C7B_{ouvert} et C7B_{acétal} sont respectivement de 369 et 395 kJ.mol⁻¹ (Annexe IV-2). Cette différence de 25 kJ.mol⁻¹ plus élevée pour le macroradical acétalyle devrait augmenter le k_c d'un ou 2 ordres de grandeur.

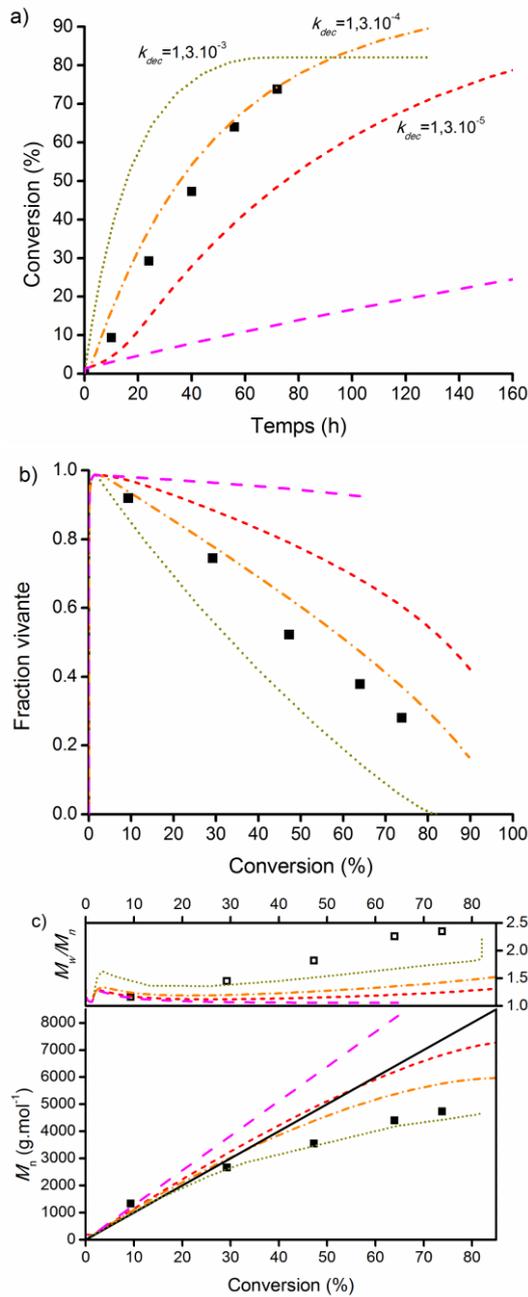


Figure 29: Polymérisation du C7B à 120°C en masse et amorcée par le BlocBuilder MA ([CKA]₀ : [Alkoxyamine]₀ = 62:1); valeurs expérimentales (■); modélisation PREDICI dans le cas d'un système idéal (---) et en prenant en compte la dégradation thermique du SG1 libre avec $k_{deg} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (---); $k_{deg} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (---); $k_{deg} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (---); a) cinétique de polymérisation, b) évolution de la fraction vivante, c) évolution des masses et de la dispersité

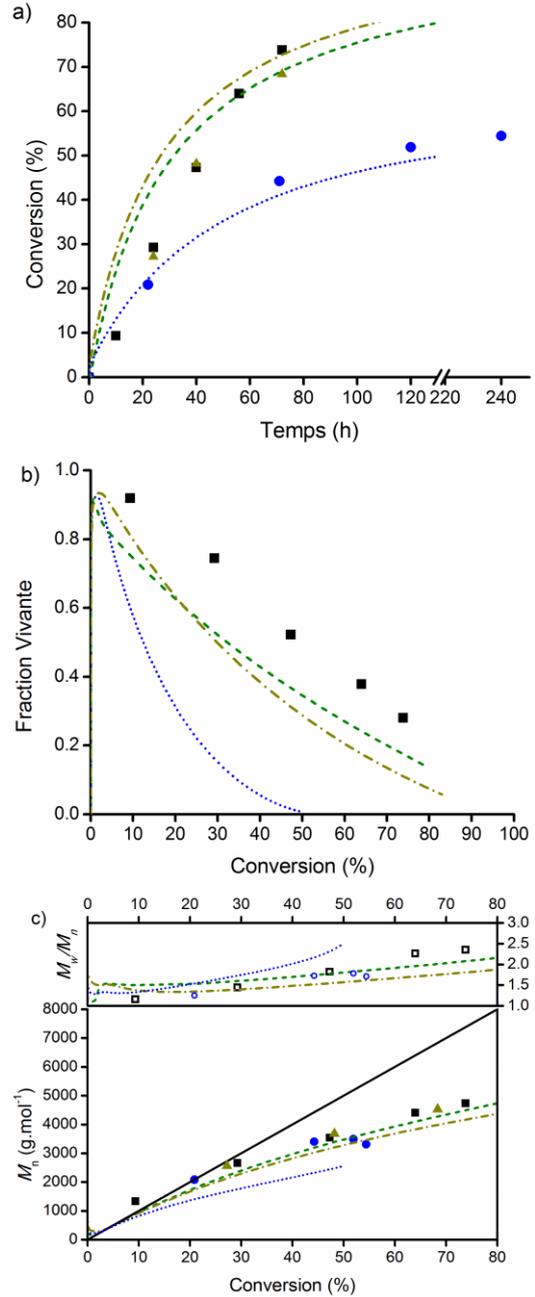


Figure 30: Polymérisation à 120°C ([CKA]₀ : [Alkoxyamine]₀ = 62:1); du C7B en masse amorcée par le BlocBuilder MA (■) ou la MONAMS (▲) et du CSP avec 3% de pyridine amorcée par la MONAMS (●); modélisation PREDICI prenant en compte la dégradation thermique du SG1 libre et le piégeage du macroradical acétalyle, pour l'amorçage du C7B par le BlocBuilder MA (---) et la MONAMS (---) ainsi que le CSP amorcée par la MONAMS (---); a) cinétique de polymérisation, b) évolution de la fraction vivante, c) évolution des masses et de la dispersité.

La valeur de k_c est également dépendante de l'hybridation du centre radicalaire et augmente avec le taux d'hybridation s [89, 91]. La présence des 2 oxygènes en α du radical rend l'hybridation du radical acétalyle fortement de type s et devrait donc largement augmenter la réactivité du k_c . A partir de ces 2 éléments, nous en avons conclu que le $k_{c,trap}$ serait plus grand que le k_c de 2 ordres de grandeur, soit à $2 \cdot 10^8 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$. Cette vitesse de recombinaison extrêmement rapide rentre alors en compétition avec la vitesse d'ouverture de cycle

(10^7 s^{-1}). La modification du coefficient $k_{c,trap}$ amène de fortes variations des résultats de modélisation PREDICI, illustrant ainsi le caractère crucial de ce paramètre dans le modèle cinétique.

◆ Une fois le macroradical acétalyle piégé par le nitroxyde, l'alcoxyamine ne peut se dissocier par rupture de la liaison C-ON au profit d'un clivage de la CO-N. N'ayant pas d'information sur cette dissociation, et compte tenu des valeurs de BDE calculées, nous avons choisi une valeur de k_{dec} proche du k_d précédemment évalué, soit à 10^{-3} s^{-1} . Cette valeur peut également être modifiée sans changer le comportement de la modélisation.

En prenant en compte le schéma cinétique complet constitué des deux types de réactions secondaires, les résultats modélisés sont nettement plus proches des données expérimentales en termes de cinétique, et d'évolution des masses molaires et de la dispersité ($D > 2,0$), que l'amorçage soit effectué avec le BlocBuilder MA ou la MONAMS (Figure 30a,c). De plus, le taux de chaînes vivantes modélisé correspond relativement bien à l'évaluation issue de la RMN ^{31}P (Figure 30b).

Ce schéma cinétique a également été appliqué à la polymérisation du monomère **C5P** en présence de SG1. Dans ce cas, bien que moins de données expérimentales fiables soient disponibles pour ce monomère, seulement quelques constantes cinétiques ont été changées dans le modèle.

◆ Les valeurs de k_d et k_c ont été estimées respectivement à 3.10^{-3} s^{-1} et $1.10^5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ en se basant sur les valeurs bien connues du radical polystyryle ($k_d=7,5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_c=2-5.10^5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et en prenant en compte un encombrement stérique réduit grâce à la fonction ester.

◆ Enfin, le radical propageant étant de type styryle, le k_p a été diminué à $5,0.10^1 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur ne correspond pas avec celles calculées dans le chapitre III ($5,0.10^0 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) car cette dernière, non confirmée par l'expérience nous a paru bien trop basse pour obtenir de telles conversions. Néanmoins, une valeur plus élevée ou plus basse de ce k_p n'enlève en rien à la différence observée entre le système en présence de **C7B** et **C5P**.

En effet, le fait marquant est le changement des coefficients k_d et k_c qui ont été respectivement augmentés et diminués dû à la propagation avec un radical styryle et non plus benzyle. Ainsi, l'augmentation de la constante d'équilibre K amène à une augmentation de la concentration en SG1 dans le milieu. De la sorte, la dégradation thermique du SG1 libre ainsi que le piégeage irréversible du SG1 par les radicaux acétalyle seraient plus prononcés et la fraction vivante diminuée pour le **C5P** par rapport au **C7B**. A partir de 40-50% de conversion, aucune chaîne de polymère ne peut être réactivée (Figure 30), ce qui corrobore l'observation du plateau de conversion en fonction du temps.

—◆—

Ainsi, l'étude de modélisation cinétique supporte l'hypothèse de la perte de contrôle de la polymérisation des CKA par au minimum la présence des 2 types de réactions secondaires proposées.

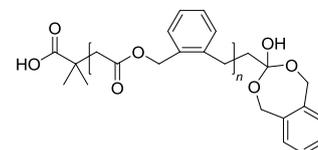
V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

◆ L'objectif de ce travail consistait à étudier le contrôle des CKA par la technique NMP en homopolymérisation et à vérifier la possibilité de réaliser des copolymères à blocs dont un bloc de polyester, dégradable.

◆ Nous avons pu démontrer par différents moyens complémentaires que l'homopolymérisation de ces monomères en présence de nitroxyde souffre de réactions secondaires qui empêchent pour le moment l'utilisation de ces systèmes pour réaliser des copolymères à blocs de manière efficace. En effet, la dégradation du nitroxyde ainsi que l'amorçage de nouvelles chaînes par un radical phosphoré ont pu être mis en évidence. Deux mécanismes de dégradation du nitroxyde SG1 ont été proposés et pourraient bien expliquer ces résultats.

En effet, vu les temps de polymérisation nécessaires pour convertir les CKA **C7B** et **C5P** de manière substantielle, il est assuré qu'une partie du nitroxyde SG1 est simplement dégradée par l'effet de la température. Néanmoins, ce premier mécanisme ne peut être suffisant pour causer une telle perte de contrôle. Le second mécanisme consiste en un piégeage du macroradical propageant avant ouverture du cycle par le nitroxyde menant à la dégradation de l'agent de contrôle par rupture de la liaison CO-N. L'ensemble de ces mécanismes explique très bien les phénomènes observés bien que l'on ne peut exclure la présence d'autres réactions secondaires.

La principale incertitude concernant le mécanisme 2 vient du fait qu'aucune structure potentielle du polymère issu de la dissociation de la liaison CO-N (ci-contre) n'a pu être observée en spectrométrie de masse.



Quoi qu'il en soit, les mécanismes de perte de contrôle proposés sont spécifiques aux nitroxydes et expliquent pourquoi la NMP n'est pas adaptée aux monomères CKA tandis que les techniques RAFT et ATRP permettent un contrôle plus satisfaisant même si des limitations sont aussi constatées (masses molaires et conversions restreintes). De plus, la problématique de perte de contrôle ne se retrouve pas non plus lors du contrôle NMP en copolymérisation avec des monomères vinyliques comme nous l'avons démontré en collaboration avec l'équipe de Nicolas [92].

◆ Toutefois, le système NMP adapté aux CKA peut être amélioré en jouant sur les deux espèces majoritaires :

_Nitroxyde : Afin de mieux appréhender les mécanismes potentiels de perte de contrôle, il faudrait s'attarder sur les conditions et les produits de dégradation du nitroxyde SG1. D'autre part, en considérant que le mécanisme 2 est le point critique, le contrôle pourrait être amélioré en utilisant un nitroxyde très fortement encombré afin de limiter la recombinaison irréversible avec le radical acétalyle. On rentre alors dans le cadre de problématiques sortant du champ de ce travail.

_Monomère : En se basant sur les deux mécanismes proposés, il faudrait réduire le temps de vie du macroradical acétalyle en développant des monomères ayant une ouverture de cycle extrêmement rapide. De plus, il faudrait travailler avec des monomères beaucoup plus réactifs, présentant des k_p plus forts pour polymériser dans des temps raisonnables.

Ainsi, on peut considérer que la NMP des CKA devrait être réalisable dès lors que des monomères CKA de seconde génération seront développés, d'où l'intérêt majeur des chapitres précédents.

♦ La réalisation de copolymères à blocs PS-*b*-Polyester bien définis présente de grandes perspectives en termes de matériaux. En effet, alors que le copolymère à blocs P(**C7B**)-*b*-PS synthétisé par NMP n'est que partiellement contrôlé, la réalisation de films minces par spin-coating et analyse de la topographie par microscopie à force atomique (AFM) a révélé la présence de ségrégations de phase entre le bloc de polystyrène et le polyester présent dans le matériau. On observe bien sur la Figure 31 plusieurs zones dans le matériau qui correspondent aux différentes phases et qui sont structurées à l'échelle du nanomètre. Les taches noires d'environ 200nm de diamètre sur la Figure 31a,b correspondent probablement au P(**C7B**) mort présent avec le copolymère à blocs tandis que les nanostructures plus fines seraient l'assemblage du copolymère à blocs lui-même.

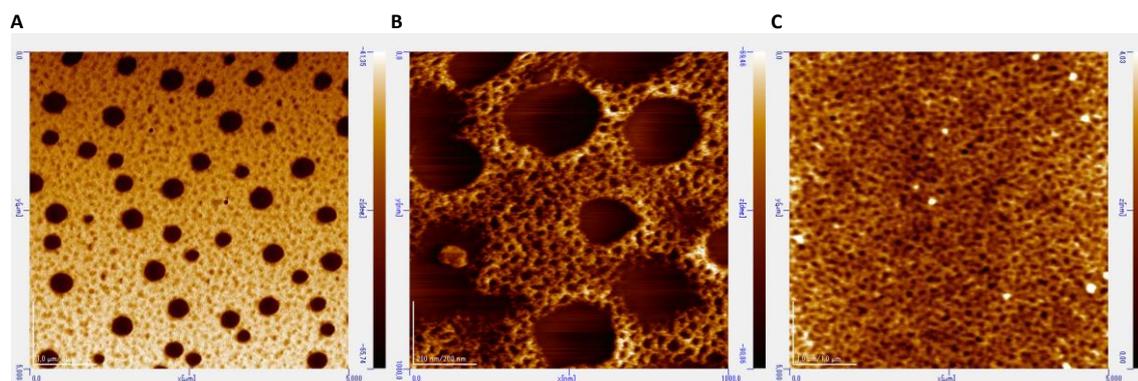


Figure 31 : Images AFM (phase) en mode tapping des topologie de surface de films minces de P(**C7B**)-*b*-PS brut (A), (B) et filtré (C)
 superficie des images : (A) $5\mu\text{m}^2$, (B) $1\mu\text{m}^2$, (C) $5\mu\text{m}^2$

La mise en solution du copolymère brut dans du toluène présente une forte hétérogénéité. Ainsi, après filtration de la solution sur des pores de $1\mu\text{m}$, l'observation du film obtenu (Figure 31c) confirme notre hypothèse : les chaînes les moins solubles dans le toluène sont certainement les chaînes de polyester et nous avons donc obtenu la structuration du copolymère seul.

Ainsi, conformément à notre objectif la nanostructuration de copolymères à blocs polyester-*b*-PS définies a pu être réalisée grâce à l'unique procédé radicalaire par simple copolymérisation successive de CKA puis de styrène via la NMP. Ce procédé reste à améliorer mais présente déjà de belles perspectives.

VI. BIBLIOGRAPHIE

1. Clément, B., et al., *Convenient Access to Biocompatible Block Copolymers from SG1-Based Aliphatic Polyester Macro-Alkoxyamines*. *Biomacromolecules*, 2009. **10**(6): p. 1436-1445.
2. Majdoub, R., et al., *Original route to polylactide-polystyrene diblock copolymers containing a sulfonyl group at the junction between both blocks as precursors to functional nanoporous materials*. *Reactive and Functional Polymers*, 2012. **72**(8): p. 495-502.
3. Hawker, C.J., et al., *Dual Living Free Radical and Ring Opening Polymerizations from a Double-Headed Initiator*. *Macromolecules*, 1998. **31**(2): p. 213-219.
4. Mecerreyes, D., et al., *Simultaneous Dual Living Polymerizations: A Novel One-Step Approach to Block and Graft Copolymers*. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998. **37**(9): p. 1274-1276.
5. Chagneux, N., et al., *Synthesis of Poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(μ -caprolactone) through Combination of SG1 Nitroxide-Mediated Polymerization and Sn(Oct)₂-Catalyzed Ring-Opening Polymerization: Study of Sequential and One-Step Approaches from a Dual Initiator*. *Macromolecules*, 2009. **42**(24): p. 9435-9442.
6. Yuan, J.-Y. and C.-Y. Pan, *Block copolymerization of 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane with conventional vinyl monomers by ATRP method*. *European Polymer Journal*, 2002. **38**: p. 1565-1571.
7. Szwarc, M., *Living polymers. Their discovery, characterization, and properties*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998. **36**(1): p. IX-XV.
8. Szwarc, M., *"Living" Polymers*. *Nature*, 1956. **178**: p. 1169-1169.
9. Otsu, T. and M. Yoshida, *Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferters) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters*. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1982. **3**(2): p. 127-132.
10. Solomon, D.H., E. Rizzardo, and P. Cacioli, *Polymerization process and polymers produced thereby, United States Patent 4581429*. 1985, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (AU).
11. Matyjaszewski, K., *Chapter 8. General Concepts and History of Living Radical Polymerization*, in *Handbook of Radical Polymerization*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. 361.
12. Braunecker, W.A. and K. Matyjaszewski, *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives*. *Progress in polymer Science*, 2007. **32**(1): p. 93-146.
13. Nicolas, J., et al., *Nitroxide-mediated polymerization*. *Progress in polymer Science*, 2013. **38**(1): p. 63-235.
14. Georges, M.K., et al., *Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process*. *Macromolecules*, 1993. **26**(11): p. 2987-2988.
15. Destarac, M., *Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements*. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2010. **4**(3-4): p. 165-179.
16. Hawker, C.J., A.W. Bosman, and E. Harth, *New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations*. *Chemical Reviews*, 2001. **101**(12): p. 3661-3688.
17. Benoit, D., et al., *Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic \tilde{P} -Phosphonylated Nitroxide* Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(25): p. 5929-5939.
18. Hawker, C.J., *Molecular Weight Control by a "Living" Free-Radical Polymerization Process*. *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(24): p. 11185-11186.
19. Couturier, J.-L., et al., *Alkoxyamines originating from beta-phosphorylated nitroxides and use thereof in radical polymerisation WO 2004/014926*, Arkema, Editor. 2004.
20. Chauvin, F., et al., *Nitroxide-mediated polymerization: The pivotal role of the *k*(*d*) value of the initiating alkoxyamine and the importance of the experimental conditions*. *Macromolecules*, 2006. **39**(16): p. 5238-5250.
21. Guillaneuf, Y., et al., *First Effective Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate*. *Macromolecules*, 2007. **40**(9): p. 3108-3114.
22. Astolfi, P., et al., *Indolinic nitroxides: evaluation of their potential as universal control agents for nitroxide mediated polymerization*. *Polymer Chemistry*, 2013. **4**(13): p. 3694-3704.
23. Lutz, J.F., et al., *Comparative study of a series of nitroxides and alkoxyamines in controlled/"living" radical polymerization*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2002. **224**: p. U446-U446.

24. Guillauneuf, Y., et al., *Toward Nitroxide-Mediated Photopolymerization*. *Macromolecules*, 2010. **43**(5): p. 2204-2212.
25. Guillauneuf, Y., et al., *Importance of the Position of the Chromophore Group on the Dissociation Process of Light Sensitive Alkoxyamines*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010. **31**(21): p. 1909-1913.
26. Chenal, M., et al., *Facile Synthesis of Innocuous Comb-Shaped Polymethacrylates with PEG Side Chains by Nitroxide-Mediated Radical Polymerization in Hydroalcoholic Solutions*. *Macromolecules*, 2010. **43**(22): p. 9291-9303.
27. Matyjaszewski, K., *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives*. *Macromolecules*, 2012. **45**(10): p. 4015-4039.
28. Wang, J.-S. and K. Matyjaszewski, *Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes*. *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **117**(20): p. 5614-5615.
29. Kato, M., et al., *Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization*. *Macromolecules*, 1995. **28**(5): p. 1721-1723.
30. KHARASCH, M.S., E.V. JENSEN, and W.H. URRY, *ADDITION OF CARBON TETRACHLORIDE AND CHLOROFORM TO OLEFINS*. *Science*, 1945. **102**(2640): p. 128.
31. Tang, H., et al., *Highly Active Copper-Based Catalyst for Atom Transfer Radical Polymerization*. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(50): p. 16277-16285.
32. Jakubowski, W. and K. Matyjaszewski, *Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Related Block Copolymers*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006. **45**(27): p. 4482-4486.
33. Matyjaszewski, K., et al., *Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006. **103**(42): p. 15309-15314.
34. Percec, V., et al., *Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 Å°C*. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(43): p. 14156-14165.
35. Konkolewicz, D., et al., *Reversible-Deactivation Radical Polymerization in the Presence of Metallic Copper. A Critical Assessment of the SARA ATRP and SET-LRP Mechanisms*. *Macromolecules*, 2013. **46**(22): p. 8749-8772.
36. Magenau, A.J.D., et al., *Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization*. *Science*, 2011. **332**(6025): p. 81-84.
37. Moad, G., E. Rizzardo, and S.H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process*. *Australian Journal of Chemistry*, 2005. **58**(6): p. 379-410.
38. CHARMOT, D., et al., *Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerisation WO9858974*. 1998, Rhodia Chimie.
39. Le, T.P., et al., *Polymerization with living characteristics WO1998001478 A1*. 1998, DuPont.
40. Keddie, D.J., et al., *RAFT Agent Design and Synthesis*. *Macromolecules*, 2012. **45**(13): p. 5321-5342.
41. Moad, G., E. Rizzardo, and S.H. Thang, *End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/transformation and reversible addition-fragmentation-chain transfer (RAFT) polymerization*. *Polymer International*, 2011. **60**(1): p. 9-25.
42. Benaglia, M., et al., *Polystyrene-block-poly(vinyl acetate) through the Use of a Switchable RAFT Agent*. *Macromolecules*, 2009. **42**(24): p. 9384-9386.
43. Gody, G., et al., *Rapid and quantitative one-pot synthesis of sequence-controlled polymers by radical polymerization*. *Nature Communication*, 2013. **4**: p. 2505.
44. Debuigne, A., et al., *Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects*. *Progress in polymer Science*, 2009. **34**(3): p. 211-239.
45. Kermagoret, A., et al., *Precision design of ethylene- and polar-monomer-based copolymers by organometallic-mediated radical polymerization*. *Nat. Chem.*, 2014: p. Ahead of Print.
46. YUTANI, Y. and M. TATEMOTO, *Process for preparing polymer EP0489370 (A1)*. 1991, Daikin.
47. Boyer, C., et al., *Reverse iodine transfer polymerization (RITP) of methyl methacrylate*. *Macromolecules*, 2006. **39**(12): p. 4044-4053.
48. Yamago, S., *Development of organotellurium-mediated and organostibine-mediated living radical polymerization reactions*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2006. **44**(1): p. 1-12.
49. Yamago, S., et al., *Highly controlled living radical polymerization through dual activation of*

- organobismuthines*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007. **46**(8): p. 1304-1306.
50. Wei, Y., et al., *First Example of Free Radical Ring-Opening Polymerization with Some Characteristics of a Living Polymerization*. *Chem. Mater.*, 1996. **8**(3): p. 604-606.
 51. Wei, Y., et al., *Controlled Free Radical Ring-Opening Polymerization and Chain Extension of the "Living" Polymer*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1998. **36**: p. 761-771.
 52. Mercier, C.L., *Nitroxydes β -Phosphorés et N-Alcoxyamines Dérivées en Polymérisation Radicalaire Contrôlée: Synthèses, Etudes Physico-Chimiques, Mécanismes*. 2000, Université de Provence: Marseille, France. p. 227.
 53. Jia, X., et al., *Controlled free radical double ring-opening polymerization of 8,9-benzo-2-methylene-1,4,6-trioxaspiro[4,4]nonane*. *Materials Letters* 1997. **31**: p. 137-139.
 54. Jia, X., et al., *Controlled radical double ring-opening polymerization of 2-methylene-1,4,6-trioxaspiro[4,4]nonane*. *Polym Int* 2000. **49**: p. 1496-1499.
 55. Pan, C.-Y. and X.-D. Lou, *"Living" free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane by atom transfer radical polymerization*. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000. **201**: p. 1115-1120
 56. Yuan, J.-Y., C.-Y. Pan, and B.Z. Tang, *"Living" Free Radical Ring-Opening Polymerization of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane Using the Atom Transfer Radical Polymerization Method*. *Macromolecules*, 2001. **34**(2): p. 211-214.
 57. He, T., Y.-F. Zou, and C.-Y. Pan, *Controlled/"Living" Radical Ring-Opening Polymerization of 5,6-Benzo-2-Methylene-1,3-Dioxepane Based on Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Mechanism*. *Polymer Journal*, 2002. **34**(3): p. 138-143.
 58. Yuan, J.-Y. and C.-Y. Pan, *"Living" free radical ring-opening copolymerization of 4,7-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxepane and conventional vinyl monomers*. *European Polymer Journal*, 2002. **38**: p. 2069-2076.
 59. Wickel, H. and S. Agarwal, *Synthesis and Characterization of Copolymers of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Styrene*. *Macromolecules*, 2003. **36**(16): p. 6152-6159.
 60. Wickel, H., S. Agarwal, and A. Greiner, *Homopolymers and Random Copolymers of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Methyl Methacrylate: Structural Characterization Using 1D and 2D NMR*. *Macromolecules* 2003. **36**: p. 2397-2403.
 61. Huang, J., R. Gil, and K. Matyjaszewski, *Synthesis and characterization of copolymers of 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and n-butyl acrylate*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 11698-11706
 62. Siegwart, D.J., et al., *Synthesis, characterization, and in vitro cell culture viability of degradable poly(N-isopropylacrylamide-co-5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane)-based polymers and crosslinked gels*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2008. **87A**(2): p. 345-358.
 63. Chung, I.S. and K. Matyjaszewski, *Synthesis of Degradable Poly(methylmethacrylate) via ATRP: Atom Transfer Radical Ring-Opening Copolymerization of 5-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-one and Methyl Methacrylate*. *Macromolecules*, 2003. **36**(9): p. 2995-2998.
 64. Singha, N.K., et al., *Copper-mediated controlled radical ring-opening polymerization (RROP) of a vinylcycloalkane*. *Chem. Commun*, 2008: p. 3049-3051.
 65. Mori, H., S. Masuda, and T. Endo, *Ring-Opening Copolymerization of 10-Methylene-9,10-Dihydroanthryl-9-Spirophenylcyclopropane via Free Radical and RAFT Processes*. *Macromolecules*, 2008. **41**: p. 632-639.
 66. Mori, H., S. Masuda, and T. Endo, *Ring-Opening RAFT Polymerization Based on Aromatization as Driving Force: Synthesis of Well-Defined Polymers Containing Anthracene Units in the Main Chain*. *Macromolecules*, 2006. **39**: p. 5976-5978.
 67. Gígenes, D., et al., *Kinetic Modeling of Nitroxyde-Mediated Polymerization: Conditions for Living and Controlled Polymerization* *Macromol. Theory Simul.*, 2009. **18**: p. 402-419.
 68. Fischer, H. and M. Souaille, *The persistent radical effect in living radical polymerization - Borderline cases and side-reactions*. *Chimia*, 2001. **55**(3): p. 109-113.
 69. Guillaneuf, Y. and P. Castignolles, *Using apparent molecular weight from SEC in controlled/living polymerization and kinetics of polymerization*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2008. **46**(3): p. 897-911.
 70. Bagryanskaya, E., et al., *Can the first addition of alkyl radicals play a role in the fate of NMP?* *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008. **209**(13): p. 1345-1357.
 71. Harrisson, S., P. Couvreur, and J. Nicolas, *SG1 Nitroxide-Mediated Polymerization of Isoprene: Alkoxyamine Structure/Control Relationship and α,ω -Chain-End Functionalization*. *Macromolecules*, 2011. **44**(23): p. 9230-9238.
 72. Montaudo, G., F. Samperi, and M.S. Montaudo, *Characterization of synthetic polymers by MALDI-MS*. *Progress in polymer Science*, 2006. **31**(3): p. 277-357.

73. Dourges, M.A., et al., *MALDI-TOF mass spectrometry analysis of TEMPO-capped polystyrene*. *Macromolecules*, 1999. **32**(8): p. 2495-2502.
74. Barrère, C., et al., *Successful MALDI-MS Analysis of Synthetic Polymers with Labile End-Groups: The Case of Nitroxide-Mediated Polymerization Using the MAMA-SG1 Alkoxyamine*. *Chemistry – A European Journal*, 2012. **18**(25): p. 7916-7924.
75. Fouquet, T., T.N.T. Phan, and L. Charles, *Tandem mass spectrometry of electrosprayed polyhedral oligomeric silsesquioxane compounds with different substituents*. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2012. **26**(7): p. 765-774.
76. Haufe, G., et al., *New Ligands For Targeting Of S1p Receptors For In Vivo Imaging And Treatment Of Diseases WO2013026765 (A1)*, U.M. WILHELMS, Editor. 2013.
77. Kaboudin, B. and M. Karimi, *A new, efficient, and simple method for the one-pot synthesis of alpha-acetoxyphosphonates from aldehydes under solvent-free conditions*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006. **16**(20): p. 5324-5327.
78. Prishchenko, A.A., et al., *Synthesis and reactivity of substituted alkoxyethylphosphonites and their derivatives*. *Heteroatom Chemistry*, 2012. **23**(3): p. 281-289.
79. Peng, W. and J.n.M. Shreeve, *Rapid and high yield oxidation of phosphine, phosphite and phosphinite compounds to phosphine oxides, phosphates and phosphinates using hypofluorous acid-acetonitrile complex*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005. **126**(7): p. 1054-1056.
80. Muller, N., P.C. Lauterbur, and J. Goldenson, *Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Phosphorus Compounds*. *Journal of the American Chemical Society*, 1956. **78**(15): p. 3557-3561.
81. Jessop, C.M., et al., *Phosphonyl radical addition to enol ethers. The stereoselective synthesis of cyclic ethers*. *Tetrahedron Letters*, 2004. **45**(26): p. 5095-5098.
82. Marque, S., et al., *Factors influencing the C-O-bond homolysis of trialkylhydroxylamines*. *Macromolecules*, 2000. **33**(12): p. 4403-4410.
83. Edeleva, M., et al., *H-transfer reaction during decomposition of N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-N-oxyl (SG1)-based alkoxyamines*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2013. **51**(6): p. 1323-1336.
84. Gaudel-Siri, A., D. Siri, and P. Tordo, *Homolysis of N-alkoxyamines: A Computational Study*. *ChemPhysChem*, 2006. **7**: p. 430-438.
85. Izgorodina, E.I., M.L. Coote, and L. Radom, *Trends in R-X bond dissociation energies (R = Me, Et, i-Pr, t-Bu; X = H, CH₃, OCH₃, OH, F): A surprising shortcoming of density functional theory*. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005. **109**(33): p. 7558-7566.
86. Zhang, I.Y., et al., *Trends in R-X Bond Dissociation Energies (R-center dot = Me, Et, i-Pr, t-Bu, X-center dot = H, Me, Cl, OH)*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2010. **6**(5): p. 1462-1469.
87. Hodgson, J.L., et al., *Linear Free-Energy Relationships for the Alkyl Radical Affinities of Nitroxides: A Theoretical Study*. *Macromolecules*, 2010. **43**(8): p. 3728-3743.
88. Bunten, K.A., et al., *Cone angles: Tolman's and Plato's*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002. **233**: p. 41-51.
89. Bertin, D., D. Gigmes, and S.R.A. Marque, *Trialkylhydroxylamines (alkoxyamines) in radical chemistry: preparation, stability and applications*. *Recent Res. Dev. Org. Chem.*, 2006. **10**: p. 63-121.
90. Beckwith, A.L.J., V.W. Bowry, and K.U. Ingold, *KINETICS OF NITROXIDE RADICAL TRAPPING .1. SOLVENT EFFECTS*. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**(13): p. 4983-4992.
91. Bowry, V.W. and K.U. Ingold, *KINETICS OF NITROXIDE RADICAL TRAPPING .2. STRUCTURAL EFFECTS*. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**(13): p. 4992-4996.
92. Delplace, V., et al., *Degradable and Comb-Like PEG-Based Copolymers by Nitroxide-Mediated Radical Ring-Opening Polymerization*. *Biomacromolecules*, 2013. **14**(10): p. 3769-3779.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

"Those who have achieved all their aims probably set them too low"

Herbert Von Karajan

◆ L'objectif principal de ces travaux de thèse consistait à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse de polyester par Polymérisation Radicalaire par Ouverture de Cycle. Plus particulièrement, cette étude consistait à explorer les limites actuelles de cette technique et ainsi envisager des perspectives d'amélioration.

1. Dans un premier temps, nous avons démontré l'importance que la R-ROP pourrait avoir dans bien des domaines d'application. Dans un second temps, nous avons réalisé un état des lieux des travaux de la littérature concernant la recherche de monomères permettant une ouverture de cycle complète. Il en ressort que l'insertion de fonctionnalités de choix - et particulièrement de fonctions ester - dans le squelette des chaînes polymères n'est pas une tâche facile par voie radicalaire. Les acétals cycliques de cétènes ayant montré leur capacité à répondre à cet objectif, ils ont été sélectionnés pour cette étude.
2. Le mécanisme d'addition-fragmentation caractérisant la polymérisation radicalaire des CKA a été analysé en profondeur par une approche complémentaire expérimentale et théorique. Nous avons démontré que la compétition entre les différentes voies de polymérisation possibles est d'ordre cinétique et avons réussi à modéliser les résultats issus de l'expérience grâce à des calculs DFT couplés à un modèle PREDICI. D'autre part, nous avons rationalisé les phénomènes par des relations structure-réactivité :

Il ressort de ce travail que la taille des cycles est bien le facteur principal favorisant ou non l'ouverture des cycles. En revanche, alors que jusqu'à présent il semblait que cela soit dû aux différences de tensions des cycles, nous avons montré que c'est la géométrie et la flexibilité des cycles qui permettent ou non les recouvrements orbitaux favorables à la bêta-scission. De la même manière, l'approche thermodynamique du processus était fondée sur le rôle stabilisant des cycles aromatiques, mais ceux-ci – comme d'autres groupes attracteur mésomère – permettent surtout la délocalisation du radical pendant l'ouverture et accélèrent ainsi la bêta-scission.

De la sorte, cette bonne compréhension du processus de polymérisation par ouverture des cycles CKA, nous permet dès lors de concevoir des monomères dont la structure est optimisée. Pour cela, nous pouvons nous appuyer sur des données chiffrées de barrières énergétiques et de vitesse de réactions calculées par une méthode de DFT standard. D'autre part, grâce à l'analyse des orbitales une simple optimisation de géométrie peut dorénavant suffire à évaluer la capacité d'un monomère à s'ouvrir pendant la polymérisation avant d'en effectuer la synthèse.

3. D'autre part, nous avons étudié la propagation des monomères CKA et avons démontré que la faible réactivité de la double liaison est le frein majeur à l'utilisation courante de ces monomères. En effet, les seuls monomères présentant une forte réactivité propagent par des radicaux alkyle tandis que les monomères possédant des radicaux stabilisés par résonance sont particulièrement peu réactifs. Ainsi,

nous avons pu proposer le développement de CKA possédant des radicaux propageants permettant théoriquement d'augmenter leur vitesse de propagation et donc d'obtenir des masses molaires plus élevées en des temps de polymérisation plus courts.

Par ailleurs, en s'intéressant de manière approfondie à la réactivité des CKA, nous avons pu expliquer leur difficulté à être copolymérisé avec les monomères vinyliques activés. Celle-ci est principalement liée à la faible réactivité des monomères CKA par rapport aux co-monomères, quelle que soit la philicité des radicaux en présence.

Nos conclusions ont été mises à profit pour réaliser des copolymérisations de type alternée entre le **C7** et l'acétate de trifluorométhyl vinyle. Ce travail pourrait être le point de départ de ter-polymérisations permettant une forte insertion de CKA avec des monomères activés. De plus, nous avons démontré que la copolymérisation du **C7** avec le butoxyéthylène (BVE) est de type statistique et avons calculé les rapports de réactivité ($r_{\text{BVE}}=1,61$; $r_{\text{C7}}=0,73$). Cette copolymérisation est une avancée particulièrement intéressante puisqu'elle est un moyen extrêmement simple et efficace pour réaliser la synthèse de polyesters aliphatiques fonctionnels variés.

4. Enfin, l'étude du contrôle de la polymérisation des CKA par NMP nous a permis d'observer là encore une difficulté liée à la complexité du mécanisme d'addition-fragmentation en présence de nitroxydes. Nous avons mis en évidence des réactions secondaires amenant à la dégradation du nitroxyde ainsi que l'amorçage de nouvelles chaînes par un radical phosphoré. Les polyesters obtenus présentent donc un caractère vivant et contrôlé seulement partiel qui permet tout de même la réalisation de copolymères à blocs à basse conversion.

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la perte de contrôle durant la polymérisation NMP des CKA: une dégradation thermique du SG1 causée par les longues durées de polymérisation ou un piégeage irréversible du nitroxyde par le macroradical propageant avant ouverture du cycle. En s'appuyant sur des calculs DFT et des modélisations cinétiques, il semble que ces deux mécanismes soient présents simultanément. Ainsi, les deux axes majeurs pouvant permettre facilement le contrôle NMP de la R-ROP se résument à utiliser des monomères CKA ayant une plus grande vitesse d'ouverture de cycle ainsi qu'une plus grande vitesse de polymérisation.



A partir de ces divers éléments de compréhension, nous proposons de synthétiser des monomères de R-ROP de seconde génération permettant de fortes vitesses d'ouverture et/ou de propagation :

◆ Les CKA, semblent être la famille de monomères qui présente les meilleures caractéristiques permettant le juste équilibre pour une ouverture de cycle importante en polymérisation radicalaire. En effet, d'une part c'est grâce à ce radical acétalyle non stabilisé que l'ouverture de cycle est thermodynamiquement favorable suite à la formation de l'ester. D'autre part, c'est également grâce à ce radical adduit non stabilisé que l'addition vinylique directe n'est pas particulièrement favorisée, laissant le temps à la bêta-scission de

s'effectuer lorsque la géométrie (cycles supérieurs à 7 chaînons) et les substituants (mésomères attracteurs) le permettent.

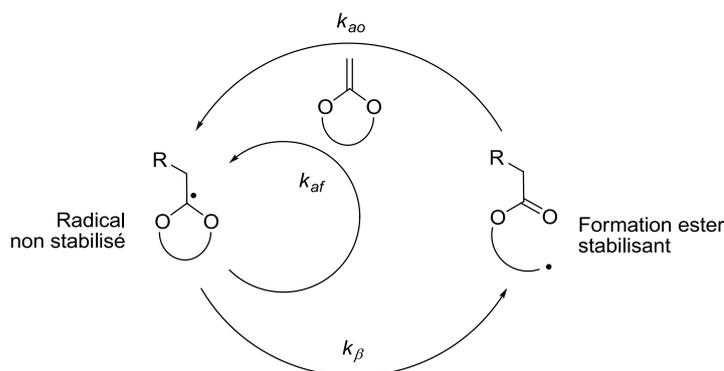


Figure 1: Schématisation de la R-ROP des CKA

Pour améliorer la réactivité de la propagation sans changer cette structure du CKA, il serait intéressant de modifier seulement la structure du radical propageant. En se basant sur les chapitre II et III, nous proposons des structures pouvant répondre à nos attentes : idéalement, les géométries devront être à 7 chaînons pour favoriser l'ouverture de cycle et intégrer des fonctions permettant une bonne addition du radical propageant après ouverture (Figure 2).

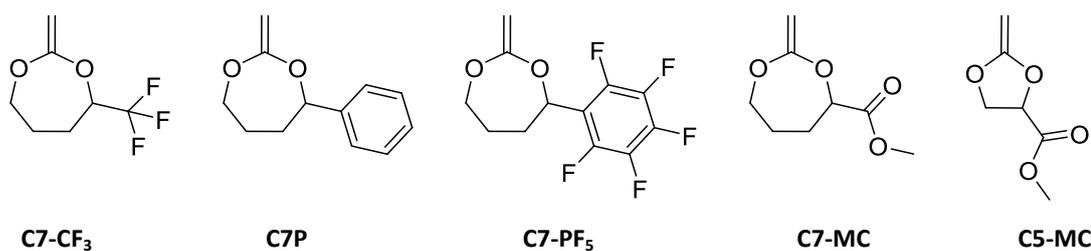


Figure 2: Exemples de monomères CKA de seconde génération proposés

Ainsi, le monomère **C7-CF₃** serait particulièrement intéressant dans le cadre de polymérisation radicalaire conventionnelle grâce à sa vitesse de propagation théoriquement élevée. Le monomère **C7P** serait plutôt adapté à la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes puisque le substituant aromatique permettrait une ouverture particulièrement rapide du cycle. Ce monomère étant théoriquement peu réactif, sa vitesse de propagation pourrait être améliorée grâce à un groupement perfluorobenzyle (**C7-PF₅**). Enfin, l'ajout d'un substituant mésomère attracteur tel qu'un groupe carbonyle (**C7-MC**) serait la configuration parfaite pour permettre des vitesses d'ouverture de cycle et de propagation extrêmement rapides. Dans ce cas, des cycles à 5 chaînons seraient également envisageables (**C5-MC**) en prenant les précautions d'usage contre la polymérisation cationique.

A partir des différents éléments de compréhension concernant les CKA apportés dans ce travail, d'autres perspectives pourront être étudiées dans des futurs travaux, par exemple :

_Le développement de polyesters possédant des Tg plus élevées que les polymères obtenus actuellement,

_L'introduction d'autres fonctions de choix dans le cycle des monomères et donc dans le squelette des chaînes polymères,

_La synthèse de polyamides initiée par Bailey pourra également être approfondie puisque les premiers calculs que nous avons effectués indiquent un comportement très similaire entre les CKA et leurs homologues azotés.

◆ Le deuxième axe proposé pour aller plus loin est de s'écarter de l'utilisation unique des CKA pour s'intéresser à d'autres monomères. On peut envisager des monomères pouvant posséder la fonction ester directement dans le cycle et fragmenter grâce à d'autres types de fonctions chimiques. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que chaque modification structurale a des effets sur tous les paramètres du mécanisme d'addition-fragmentation. On peut dans ce sens reprendre des exemples de la littérature (Figure 3, ci-contre : pourcentage d'ouverture de cycle en masse à 120°C) :

Le remplacement d'un oxygène en α de la double liaison par un carbone permet de rendre le monomère légèrement plus réactif, mais la formation d'une cétone et non d'un ester durant la bêta-scission est moins favorable à une ouverture de cycle rapide comme l'ont prouvé les éthers de vinyle cycliques.

D'autre part, l'exemple des α -oxyacrylates montre que la stabilisation du radical issu de l'addition peut également améliorer fortement la réactivité du monomère, mais cela au détriment de l'ouverture des cycles. En effet, le radical captodatif stabilisé défavorise la bêta-scission et favorise l'addition directe.

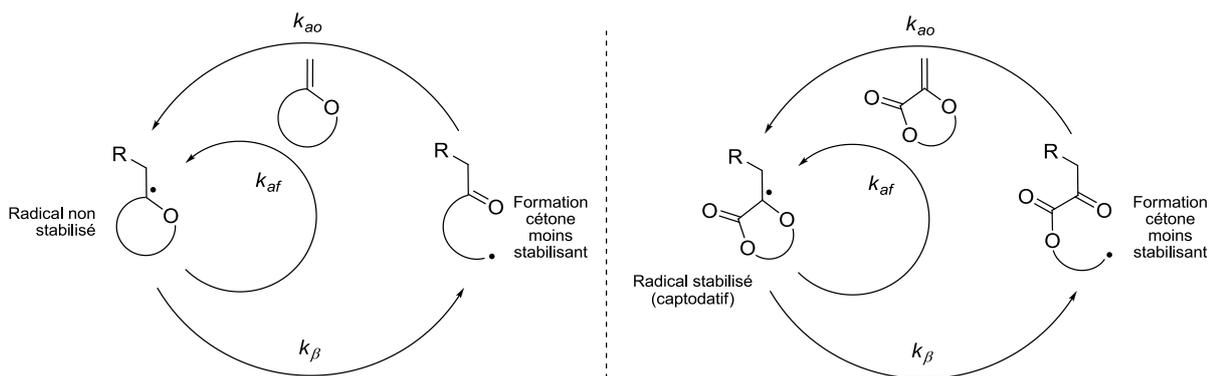
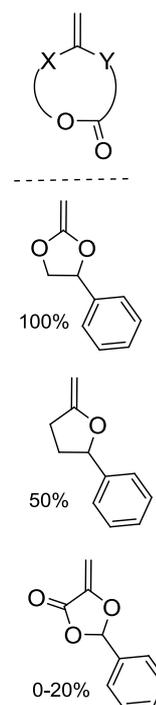


Figure 3: Schématisation de la R-ROP des éthers de vinyle cycliques et des α -oxyacrylates

Afin de garder la structure acétal pour former la fonction ester durant la bêta-scission tout en améliorant la réactivité des monomères, une autre proposition serait de substituer la fonction acétal-cétène par une fonction thioncarbonate (Figure 4). En effet, comme en témoignent les agents RAFT, l'addition des radicaux est extrêmement rapide sur les fonctions thiocarbonyle et permettrait donc une plus grande vitesse

de propagation. Les premiers calculs indiquent une ouverture de cycle semblable aux CKA. Néanmoins, la compétition avec la propagation directe est complètement inconnue et pourrait s'avérer également très gênante puisque la forte réactivité attendue des thionocarbonates face à l'addition radicalaire faciliterait également la propagation directe. Dans ce cas, la conception de structures favorisant au maximum l'ouverture de cycle serait une obligation. Par ailleurs, l'intérêt de ces structures résiderait dans la facilité de synthèse et la probable stabilité des monomères.

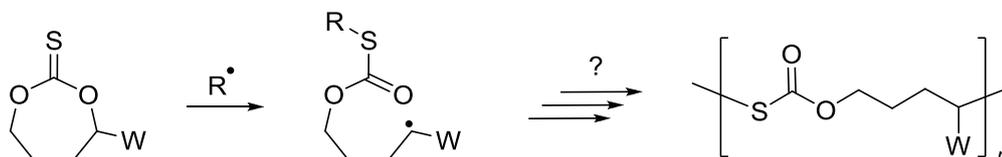
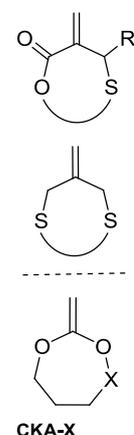


Figure 4: Résultat espéré de la polymérisation radicalaire des thionocarbonates cycliques

Une autre voie proposée dans la littérature a consisté à utiliser la fragilité de la liaison C-S pour ouvrir facilement le cycle et propager via des radicaux thiyle. Avec ces monomères existants, l'intérêt apporté par la très grande efficacité des mécanismes d'addition-fragmentation est cependant temporisé par la présence de doubles liaisons pendantes le long du polymère provoquant de la réticulation.

Ainsi, une structure intéressante mais pour l'heure entièrement théorique serait basée sur des CKA possédant un hétéroatome permettant une rupture aisée de la liaison O-X (par exemple S, O, P) et la création d'un radical fortement électrophile tel que S^{\bullet} ou $(EtO)_nOP^{\bullet}$, assurant une forte propagation.



◆ Les différents monomères proposés ici donneraient ainsi des polyesters ou des structures proches possédant des fonctions chimiques variées et ne seraient plus exactement des polyesters aliphatiques. Ainsi, pour trouver place dans les applications environnementales ou biomédicales, la réactivité des monomères et les propriétés des nouveaux matériaux ainsi développés devront être confrontés avec les tests de (bio)dégradabilité de ces matériaux et de toxicité de leurs produits de dégradation.

—◆—

Ce travail a permis d'établir les bases fondamentales pour développer dans un futur proche des monomères cycliques de seconde génération qui dépasseront les limites actuelles de la R-ROP. Ceux-ci permettront de démarrer une nouvelle phase du développement et de l'utilisation généralisée de cette méthode prometteuse. Ainsi, au bout de 30 ans d'existence cette technique n'en est peut-être qu'à ses débuts.

Un changement de paradigme concernant la polymérisation radicalaire pourrait même être atteint à l'avenir : le procédé radicalaire actuellement utilisé spécifiquement pour obtenir des polymères de structure polyéthylénique pourrait devenir une méthode générale pour synthétiser tous types de polyesters, polyamides ou polycarbonates. La problématique majeure pouvant freiner ce développement de la R-ROP sera la synthèse des monomères ; leur faisabilité chimique, pratique et économique.

-CHAPITRE V-
PARTIE EXPERIMENTALE

<i>I. Synthèses</i>	300
I.1. Analyses	300
I.2. Synthèse de monomères	301
I.3. Synthèse de polymères	308
<i>II. Calculs</i>	315
II.1. Etats de basses énergie	315
II.2. Etats de transitions (TS)	316
<i>III. Bibliographie</i>	318

I. SYNTHESSES

I.1. ANALYSES

I.1.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P ont été obtenus grâce à un spectromètre Bruker Avance DPX 300 MHz aux fréquences de 300 MHz (^1H), 75.5 MHz (^{13}C) et 121.5 MHz (^{31}P). Toutes les analyses spectroscopiques par RMN ont été effectuées en solution dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) + 0,03 % tétraméthylsilane (TMS) ou l'acétone deutérée fournis par EURISOTOP. Les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C ont été référencés au pic de solvant CDCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm et 77.16 ppm). En RMN ^{31}P , les déplacements chimiques ont été référencés à l'acide orthophosphorique ($\delta = 0$ ppm) sans ajout d'étalon interne.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage (J) en Hertz. Les multiplicités des signaux sont indiquées par s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), dt (doublet de triplet), q (quadruplet), qin (quintuplet), m (multiplet) et dm (doublet de multiplet).

I.1.2. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE

Les analyses de SEC ont été réalisées sur le système EcoSEC de la marque TOSOH, dont le détecteur principal est un réfractomètre différentiel. L'éluant utilisé est le THF comportant 0,25% vol de toluène en tant que marqueur de débit après filtration sur membrane Altech PTFE de porosité 0,2 μm . Le débit est fixé à 0,3 mL.min $^{-1}$. L'enceinte de la colonne est tenue à 40°C et le volume d'injection est de 20 μL . Une pré-colonne ResiPore (50mm, 4.6mm) et deux colonnes ResiPore (250mm, 4.9mm) de Polymer Laboratories sont utilisés en série. Le système est calibré avec des standards de polystyrène dans la gamme 100-400 000 g.mol $^{-1}$, achetés chez Agilent.

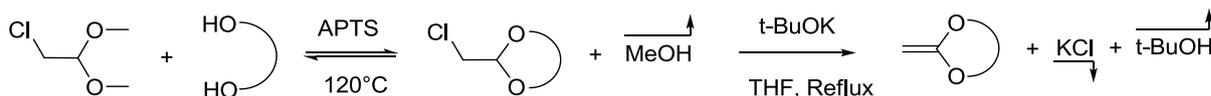
I.1.3. SPECTROMÉTRIE DE MASSE

High-resolution MS experiments were performed using a QStar Elite hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometer (Applied Biosystems SCIEX, Concord, ON, Canada) equipped with an electrospray ionization (ESI) source operated in positive mode. The capillary voltage was set at +5500V and the cone voltage at +75V. In this hybrid instrument, ions were measured using an orthogonal acceleration time-of-flight (oa-TOF) mass analyzer. Air was used as the nebulizing gas (at a pressure of 10 psi) while nitrogen was used as the curtain gas (at a pressure of 20 psi). Instrument control, data acquisition and data processing of all experiments were achieved using Analyst software (QS 2.0) provided by Applied Biosystems. The polymer sample was dissolved in dichloromethane and further diluted (1:10, v/v) in a methanolic solution of sodium chloride (1 mM). This solution was introduced in the ionization source at a 5 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ flow rate using a syringe pump. Accurate mass measurements were performed using various sodiated PEG as internal standards.

I.2. SYNTHÈSE DE MONOMERES

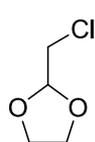
Tous les réactifs et les solvants ont été utilisés tels que réceptionnés à partir des fabricants TCI, Sigma-Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar et SDS. Seul le THF a été utilisé après distillation sur sodium lorsque l'usage de THF anhydre était nécessaire.

La procédure générale de synthèse utilisée est celle proposée par Mc Elvain [1] et Bailey [2] selon le schéma suivant :



I.2.1. 2-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE C5

Synthesis of 2-(chloromethyl)-1,3-dioxolane

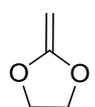


The synthesis was made in a vacuum distillation assembly composed of a 250ml two-neck round bottom distilling flask, a short column, a condenser and a 100ml two-neck round bottom receiving flask. First, 40g (0.65mol) of ethylene glycol, 83g (0.65mol) of chloroacetaldehyde dimethylacetal and 150mg of *p*-toluenesulfonic acid were introduced in the 250ml two-neck flask. The mixture was then heated at 115°C without vacuum until nearly complete distillation of methanol ($\approx 33\text{mL}$) in 5h (head of column temperature $\approx 65^\circ\text{C}$). Reactants conversion was checked by NMR analysis of the crude product. Methanol receiving flask was then changed for another clean 100mL two-neck flask, hot bath was cooled to 80°C and water-jet pump vacuum was started to distillate the 2-(chloromethyl)-1,3-dioxolane product in 45 minutes to give 72g of clear liquid containing 5% of ethylene glycol. Diol extraction by water in 200mL of CHCl_3 and drying leads to 76g (71%) of pure product.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3.40 (d, $J=4.1$ Hz, 2H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 3.73 - 3.96 (m, 4H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$), 5.00 (t, $J=4.0$ Hz, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 44.3 (1C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 65.3 (2C, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$), 102.2 (1C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

Synthesis of 2-methylene-1,3-dioxolane (C5)



In a 250ml two-neck round flask, 150mL of dry THF, 23g (0.2mol) of *t*-BuOK and 20g (0.16mol) of 2-(chloromethyl)-1,3-dioxolane were refluxed at 90°C for 5h under argon to give a light brown turbid mixture. Crude mixture was then placed at -18°C during a night. The resulting KCl precipitate was filtrated in presence of TEA. THF was then evaporated and replaced by 100mL of diethyl ether before another filtration. The resulting organic layer was concentrated and distilled on sodium under reduce pressure to give 3.2g (24%).

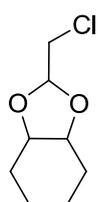
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3.25 (s, 2H, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 4.20 (s, 4H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 53.5 (1C, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 65.4 (2C, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$), 164 (1C, $-\text{C}=\text{CH}_2$).

1.2.2. 2-METHYLENE-TRANS-4,5-TETRAMETHYLENE-1,3-DIOXOLANE **C5H**

La synthèse de ce monomère a été réalisée en suivant la même méthode de synthèse, différemment des références [3, 4].

Synthesis of 2-chloromethyl-trans-4,5-tetramethylene-1,3-dioxolane

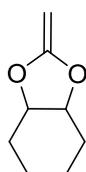


The synthesis was made in a vacuum distillation assembly composed of a 100ml two-neck round bottom distilling flask, a short column, a condenser and a 50ml two-neck round bottom receiving flask. First, 21g (0.18mol) of 1,2-trans-cyclohexanediol, 25g (0.19mol) of chloroacetaldehyde dimethylacetal, 40mg of *p*-toluenesulfonic acid and 10mL of xylene were introduced in the 250ml two-neck flask. The mixture was then heated at 115°C without vacuum until nearly complete distillation of methanol ($\approx 9\text{mL}$) in 5h (head of column temperature $\approx 65^\circ\text{C}$). Reactants conversion was checked by NMR analysis of the crude product. Methanol receiving flask was then changed for another clean 100mL two-neck flask, and water-jet pump vacuum was started to distillate the product to give 15g (47%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.19-1.29, 1.30-1.54, 1.71-1.86, 2.08-2.18 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 3.19-3.30 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$), 3.51 (d, $J=4.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 5.26 (t, $J=4.2$ Hz, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 23.61-23.65 (2C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 28.53-28.80 (2C, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 45.10 (1C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 80.28-82.26 (2C, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$), 102.29 (1C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

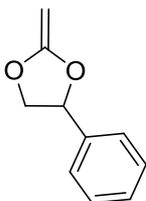
Synthesis of 2-methylenel-trans-4,5-tetramethylene-1,3-dioxolane (**C5H**)



In a 250ml two-neck round flask, 100mL of dry THF, 9g (0.08mol) of *t*-BuOK and 10g (0.06mol) of 2-chloromethyl-trans-4,5-tetramethylene-1,3-dioxolane were refluxed at 90°C for 4h under argon to give a light brown turbid mixture. Crude mixture was then placed at -18°C during a night. The resulting KCl precipitate was filtrated in presence of TEA. THF was then evaporated and replaced by 100mL of diethyl ether before another filtration. The resulting organic layer was concentrated and distilled on sodium under reduce pressure to give 4.3g (54%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.12-1.31, 1.36-1.52, 1.69-1.83, 2.07-2.11 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 3.21 (s, 2H, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 3.35-3.49 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 23.32 (2C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 28.19 (2C, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 55.45 (1C, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 82.15 (2C, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$), 163.71 (1C, $-\text{C}=\text{CH}_2$).

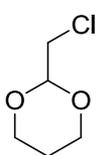
I.2.3. 4-PHENYL-2-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE C5P

La synthèse de ce monomère a été réalisée à partir de la référence [5] par Vianney Delplace, doctorant à l'institut Galien de l'Université Paris Sud dans le cadre de notre collaboration.

Après réception, le produit a été vérifié par RMN :

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm 3.39 (dt, 2H, $J_1=7.3\text{Hz}$, $J_2=2.9\text{Hz}$, $\text{CH}_2=\text{C}$), 4.04, 4.51 (2t, 2H, $J=7.7\text{Hz}$, $-\text{OCH}_2-$), 5.36 (t, 1H, $J=7.1\text{Hz}$, $-\text{OCH}-\text{C}_6\text{H}_5-$), 7.38 (s, 5H, Ar).

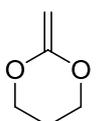
^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3): δ /ppm 54.00 (1C, $-\text{OCH}_2-$), 72.37 (1C, $\text{C}=\text{CH}_2$), 79.04 (1C, $-\text{OCHC}_6\text{H}_5-$), 126.14, 128.96, 137.23 (6C, Ar), 164.27 (1C, $(-\text{O})_2-\text{C}=\text{CH}_2$).

I.2.4. 2-METHYLENE-1,3-DIOXANE C6**Synthesis of 2-(chloromethyl)-1,3-dioxane**

The synthesis was made in a vacuum distillation assembly composed of a 250ml two-neck round bottom distilling flask, a short column, a condenser and a 100ml two-neck round bottom receiving flask. First, 40g (0.53mol) of 1,3-propanediol, 68g (0.53mol) of chloroacetaldehyde dimethylacetal and 100mg of *p*-toluenesulfonic acid were introduced in the 250ml two-neck flask. The mixture was then heated at 115°C without vacuum until nearly complete distillation of methanol ($\approx 25\text{mL}$) in 4h (head of column temperature $\approx 65^\circ\text{C}$). Reactants conversion was checked by NMR analysis of the crude product. Methanol receiving flask was then changed for another clean 100mL two-neck flask, oil bath was cooled to 100°C and water-jet pump vacuum was started to distillate the 2-(chloromethyl)-1,3-dioxane product in 45 minutes to give 64g of clear liquid containing 4% of 1,3-propanediol. Diol extraction by water in 200mL of CHCl_3 and drying leads to 56g (78%) of pure product.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.36 (dt, $J=13.6$, 1.2 Hz, 1H, $\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$), 2.00-2.21 (m, 1H, $\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.47 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 3.80 (td, $J=12.3$, 2.3 Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4.15 (dd, $J=10.8$, 5.0 Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4.71 (t, $J=4.5$ Hz, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 25.4 (1C, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$), 44.4 (1C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 66.9 (2C, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 100.0 (1C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

Synthesis of 2-methylene-1,3-dioxane(C6)

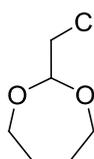
In a 500ml three-neck round flask, 300mL of dry THF, 40g (0.35mol) of *t*-BuOK and 40g (0.29mol) of 2-(chloromethyl)-1,3-dioxane were refluxed at 90°C for 4h under argon to give a light brown turbid mixture. Crude mixture was then placed at -18°C during a night. The resulting KCl precipitate was filtrated in presence of TEA. THF was then evaporated and replaced by 200mL of diethyl ether before another filtration. The resulting organic layer was concentrated and distilled on sodium under reduce pressure to give 11g (38%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.02 (quin, $J=6.1$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.45 (s, 2H, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 4.06 (t, $J=6.1$ Hz, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 24.4 (1C, $\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$), 65.2 (2C, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 67.4 (1C, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 161.1 (1C, $-\text{C}=\text{CH}_2$).

1.2.5. 2-METHYLENE-1,3-DIOXEPANE C7

Synthesis of 2-(chloromethyl)-1,3-dioxepane

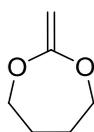


The synthesis was made in a vacuum distillation assembly composed of a 250ml two-neck round bottom distilling flask, a short column, a condenser and a 100ml two-neck round bottom receiving flask. First, 70g (0.78mol) of 1,4-butanediol, 100g (0.78mol) of chloroacetaldehyde dimethylacetal and 200mg of *p*-toluenesulfonic acid were introduced in the 250ml two-neck flask. The mixture was then heated at 115°C without vacuum until nearly complete distillation of methanol ($\approx 40\text{mL}$) in 7h (head of column temperature $\approx 65^\circ\text{C}$). Reactants conversion was checked by NMR analysis of the crude product. Methanol receiving flask was then changed for another clean 100mL two-neck flask and water-jet pump vacuum was started to distillate the 2-(chloromethyl)-1,3-dioxepane product in 2h to give 95g (81%) of clear liquid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1,73 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), 3.47 (d, 2H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 3.79 (dm, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4.85 (t, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 29.09 (2C, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), 44.14 (1C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 66.47 (2C, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 100.75 (1C, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

Synthesis of 2-methylene-1,3-dioxepane (C7)



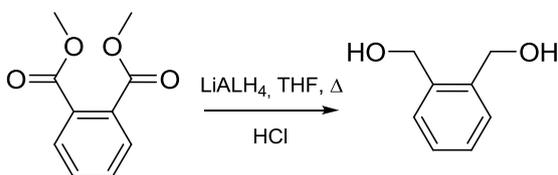
In a 500ml three-neck round flask, 300mL of dry THF, 40g (0.35mol) of *t*-BuOK and 40g (0.26mol) of 2-(chloromethyl)-1,3-dioxepane were refluxed at 90°C for 4h under argon to give a light brown turbid mixture. Crude mixture was then placed at -18°C during a night. The resulting KCl precipitate was filtrated in presence of TEA. THF was then evaporated and replaced by 200mL of diethyl ether before another filtration. The resulting organic layer was concentrated and distilled under reduce pressure to give 18g (60%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1,76 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), 3.47 (s, 2H, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 3.94 (m, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 29.03 (2C, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), 67.49 (1C, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 70.42 (2C, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 164.11 (1C, $-\text{C}=\text{CH}_2$).

5,6-BENZO-2-METHYLENE-1,3-DIOXANE C7B

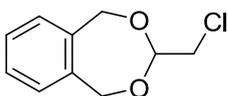
La synthèse de ce monomère a été effectuée d'après les procédures de Bailey [6] et Agarwal [7] avec quelques modifications personnelles.

Synthesis of 1,2-Benzenedimethanol

In a predried three-neck flask fitted with a cooler and a dropping funnel, 400ml of dry THF and 20g (0.53 mol) of LiAlH₄ were placed under argon. A solution of 95.2g (0.49 mol) of dimethylphthalate in 120mL of dry THF was then added dropwise to it with stirring. The mixture was then refluxed at 75-80°C during 5h. After returning to room temperature, the reaction content was gently put in a 1L flask filled with 120mL of Water; the gray mixture went deep orange. Then, 30mL of 30% HCl solution was added to obtain a clear and limpid solution with a white precipitate. The product was extracted three times with 400mL of diethyl ether. The organic phase was washed with water and dried over Na₂SO₄. Finally, the product was concentrated and recrystallized in pentane, giving 56g (85%) of white crystals.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.32 (s, 4H, Ar), 4.68 (s, 4H, -CH₂OH), 3.37 (br s, 2H, -CH₂OH)

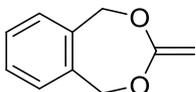
¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 139.4, 129.7, 128.5 (6C, Ar), 63.8 (2C, -CH₂OH).

Synthesis of 5,6-Benzo-2(chloromethyl)-1,3-dioxepane

In a 200ml large diameter neck round bottom flask, 50g (0.37mol) of 1,2-Benzenedimethanol, 48g (0.37mol) of chloroacetaldehyde dimethylacetal and 80mg of *p*-toluenesulfonic acid were heated at 110°C for 3h until the mixture came dark orange. After cooling at room temperature, the solidified product was dissolved in 400ml of Chloroform to be washed with 100ml of NaHCO₃ solution and 100ml of water. The crude product was then dried over MgSO₄, concentrated and recrystallized in a mixture of pentane with chloroform to give 61.5g (83%) of white crystals.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.24-7.20 (m, 4H, Ar), 5.10 (t, 1H, (-CH₂O)₂CH-CH₂Cl), 4.94 (s, 4H, C₆H₄-(CH₂O)₂-), 3.61(d, 2H, (-CH₂O)₂CH-CH₂Cl)

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 138.62, 127.92, 127.66 (6C, Ar), 106.35 (1C, (-CH₂O)₂CH-CH₂Cl), 72.15 (2C, C₆H₄-(CH₂O)₂-), 44.11 (1C, (-CH₂O)₂CH-CH₂Cl)

Synthesis of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane (C7B)

20g (0.1mol) of 5,6-Benzo-2(chloromethyl)-1,3-dioxepane, 13g (0.11mol) of *t*-BuOK and 200mL of dry THF were refluxed at 90°C for 4h under argon to give a light brown turbid

mixture. THF was then evaporated and replaced by 400mL of diethyl ether before filtration. The resulting organic layer was concentrated and distilled under reduce pressure to give 13.2g (81%) of white needle shaped crystals.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ /ppm 3.72 (s, 2H, $(-\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{CH}_2$), 5.07 (s, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}-$), 7.08-7.11 (m, 2H, Ar), 7.23-7.26 (m, 2H, Ar).

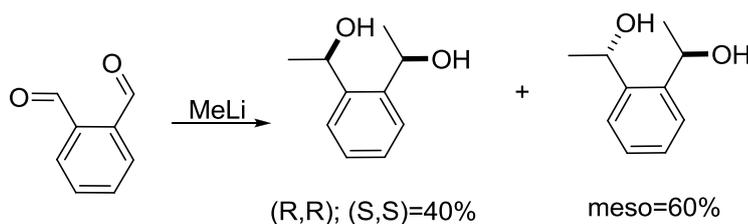
^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3): δ /ppm 69.67 (1C, $(-\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{CH}_2$), 72.23 (2C, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}-$), 126.35, 127.59, 135.99 (6C, Ar), 164.41 (1C, $(-\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}=\text{CH}_2$)

HR-MS: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z=163.0754$ Da; $M=162.0681$ Da; error<1ppm

1.2.6. 4,7-DIMETHYL-5,6-BENZO-2-METHYLENE-1,3-DIOXANE **C7B-DiMe**

La synthèse de ce monomère n'a encore jamais été reportée. La première étape permettant d'obtenir le diol a été réalisée d'après les travaux de Lemiègre [8] et Kleijn [9].

Synthesis of 1,2-Bis(1-hydroxyethyl)benzene



In a 1L three neck round bottom flask surmounted with a condenser and an addition funnel, a solution of MeLi in ether (260mL at 1.6M; 0.41mol) and 120mL of THF were placed. A solution of

15g of *o*-phthalaldehyde (0,11mol) in 120mL of dry THF, was then added slowly at room temperature. The resulting orange mixture was stirred for 3h, before H_2O (40 mL) then HCl 1N (90 mL) were added carefully at 0°C . The resulting colorless biphasic system was transferred in a separatory funnel. The pH of the aqueous phase was brought to 7 then extracted with ether (3x40 mL) and the combined organic phases were dried (MgSO_4) and evaporated under reduce pressure. The ratio (R^*,R^*)/meso was found to be, in the crude mixture, 40:60-50:50 according to NMR. The (R^*,R^*) isomer being isolated as a white solid and the meso one as a colorless oil, most of the (R^*,R^*) isomer was concentrated by repeated precipitations in a pentane/ AcOEt mixture. The total amount in diols (R^*,R^*) was 6g (30%) with a diastereomeric percentage of 92%.

(S,S)(R,R) solid isomers

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.54 (d, 6H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 2.7-2.9 (bs, 2H $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$), 5.22 (q, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), 7.33 (m, 2H, Ar), 7.50 (m, 2H, Ar).

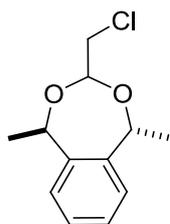
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 23.23 (2C, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 65.35 (2C, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), 125.24, 127.97, 142.01 (6C, Ar).

Meso liquid isomer

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.52 (d, 6H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 2.3-2.5 (bs, 2H $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$), 5.22 (q, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), 7.30 (m, 2H, Ar), 7.44 (m, 2H, Ar).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 24.52 (2C, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 66.98 (2C, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), 125.87, 127.85, 142.14 (6C, Ar).

Synthesis of 4,7-diméthyl-5,6-benzo-2(chlorométhyl)-1,3-dioxepane



In a 100ml large diameter neck round bottom flask, 34g (0.20mol) of (R^*,R^*) 1,2-Bis(1-hydroxyethyl)benzene (90%), 26g (0.21mol) of chloroacetaldehyde dimethylacetal and 100mg of *p*-toluenesulfonic acid were heated at 110°C for 2h. After cooling at room temperature, the solidified product was dissolved in 200ml of Chloroform to be washed with 150ml of NaHCO_3 solution and 200ml of water. The crude product was then dried over MgSO_4 , concentrated and recrystallized in pentane to give 12.6g (27%) of white crystals.

It has been found that the meso diastereoisomer do not cyclise easily.

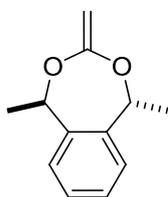
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.70 (d, 6H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.51 (d, 2H, $(-\text{CH}-\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 5.13 (q, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$), 5.28 (t, 1H, $(-\text{CH}-\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$), 7.25-7.36 (m, 4H, Ar).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 19.38 (2C, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 44.99 (1C, $(-\text{CH}-\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 75.33 (2C, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$), 106.45 (1C, $(-\text{CH}-\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$), 125.24, 127.79, 141.68 (6C, Ar).

HR-MS: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ $m/z=244.11099$ Da; $\text{M}=226.0761$ Da; error<4ppm.

Elemental Analysis: calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$: C, 63.58%; O, 6.67%. Found: C, 63.68%; O, 6.71.

Synthesis of 4,7-diméthyl-5,6-benzo-2-méthylène-1,3-dioxepane (C7B2)



12.5 (0.05mol) of 4,7-diméthyl-5,6-Benzo-2(chlorométhyl)-1,3-dioxepane, 7g (0.06mol) of *t*-BuOK and 60mL of dry THF were refluxed at 90°C for 4h under argon to give a light brown turbid mixture. THF was then evaporated and replaced by 60mL of diethyl ether before filtration. The resulting organic layer was concentrated and distilled under reduce pressure to give 7g (66%) of clear liquid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm 1.66 (d, 6H, $-\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.75 (s, 2H, $(-\text{CH}-\text{O})_2\text{C}=\text{CH}_2$), 5.25 (q, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$), 7.08-7.10 (m, 2H, Ar), 7.18-7.20 (m, 2H, Ar).

^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3): δ /ppm 20.97 (2C, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 72.31 (1C, $(-\text{CH}-\text{O})_2\text{C}=\text{CH}_2$), 76.72 (2C, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$), 126.06, 126.99, 140.40 (6C, Ar), 160.39 (1C, $(-\text{CH}-\text{O})_2\text{C}=\text{CH}_2$).

I.3. SYNTHÈSE DE POLYMERES

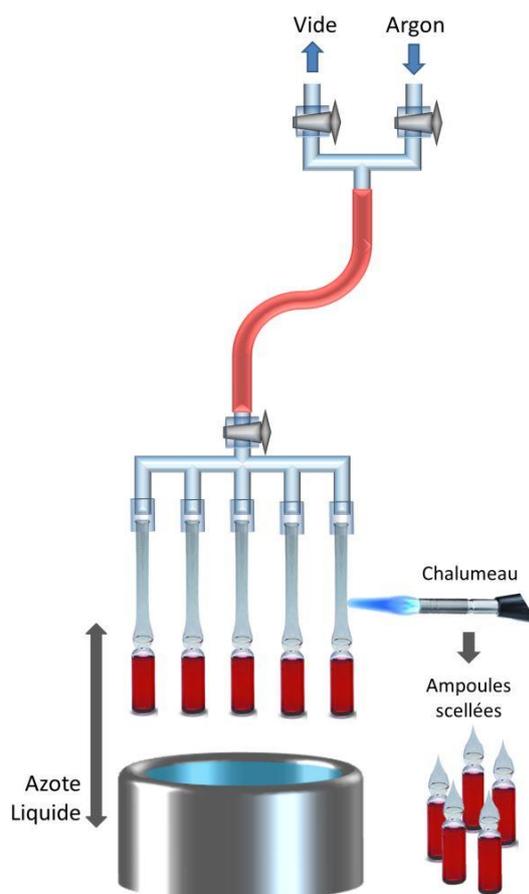
I.3.1. METHODE GENERALE

Au vue des quantités de monomères synthétisables à chaque fois (10-15g maximum), il a été nécessaire de polymériser de faibles quantités (environ 1g) dans des petits ballons ou des shlenks. Néanmoins, pour pouvoir réaliser des suivis cinétiques de polymérisation ou faire varier différents paramètres, nous avons préféré travailler avec des quantités moindres mais suffisantes pour pouvoir faire des analyses RMN et GPC des bruts de polymérisation ainsi que des précipitations si nécessaire.

Ainsi, nous avons utilisé comme réacteurs des ampoules de Wheaton scellables de 2mL que nous avons remplies généralement de 200mg de monomère.

Pour ce faire, le montage ci-contre a été réalisé pour permettre la réalisation de plusieurs ampoules sous vide en même temps : Une solution mère à polymériser est injectée dans les différentes ampoules qui sont alors placés sur le dispositif. Des cycles congélation-vide /décongélation-argon sont effectués pour retirer l'oxygène du milieu. En restant sous vide, les ampoules sont alors scellées à la flamme. De la sorte, il est possible de changer un ou plusieurs paramètres de polymérisation (température, temps) pour une même solution mère.

Cette méthode permet également la polymérisation d'un mélange homogène de solides lorsque le monomère est solide à température ambiante (comme le **C7B**) par mise en solution, dégazage puis évaporation du solvant avant de sceller les ampoules.



I.3.2. PRECIPITATIONS

Les polymères formés ayant souvent une basse Tg, et étant synthétisés en petites quantités (entre 0,2 et 1g de monomère par ampoule), les précipitations sont réalisées comme suit : suivant la quantité de polymère à purifier, on verse dans un pilulier de taille adaptée environ 30-60ml de pentane sorti du congélateur. Un barreau aimanté est ajouté puis l'agitation est mise au maximum pour créer un puissant vortex. Quelques gouttes de THF sont ajoutées au polymère pour le solubiliser et l'aspirer dans une seringue d'1ml. Une aiguille fine est alors placée sur la seringue puis la solution est injectée au non-solvant en plein cœur de l'agitation. L'agitation est ensuite arrêtée pour laisser décanter le polymère qui se colle aux parois du pilulier. Le pentane

est alors éliminé puis le polymère est rincé avec du pentane que l'on élimine également. Enfin, le pilulier est mis à sécher dans une étuve à 60°C.

Si nécessaire, cette procédure est répétée en utilisant toujours la plus faible quantité de THF possible pour solubiliser le polymère collé aux parois du pilulier.

Vu les quantités travaillées, dans le cas où le polymère tout juste précipité est sous forme de dispersion dans le pentane et non sous forme de pâte collante, la filtration n'est pas conseillée mais il vaut mieux utiliser la même procédure par décantation.

Dans le cas de la précipitation du polymère de C7B, un mélange de pentane et d'éthanol est utilisé car le monomère précipite aussi dans le pentane. De cette manière, le monomère est hydrolysé et solubilisé.

I.3.3. HOMOPOLYMERISATIONS RADICALAIRES CONVENTIONNELLES

In a typical polymerization reaction, 0.2mmol of thermal initiator, pyridine (10% wt to the monomer) and 8mmol of monomer were placed in a flask previously rinsed with triethylamine. The homogenized mixture was then syringed in a Wheaton prescored ampule of 2ml also previously rinsed with triethylamine. After the mixture was degassed by three cycles of freeze-pump-thaw, the ampule was sealed. The ampule was then placed in a preheated oil bath at a specific temperature. After a prescribed time, the ampule was taken out, put into ice water and then opened. The reaction mixture was dissolved in CDCl₃ to obtain ¹H and ¹³C NMR spectra of the crude polymers and then dried and re-dissolved in THF to obtain GPC distributions. At last, the solution was precipitated in pentane.

I.3.3.1. CONVERSION C7

La conversion des monomères est effectuée directement à partir des spectres RMN ¹H effectués sur les prélèvements du milieu réactionnel aux différents temps de polymérisation.

Pour chaque spectre RMN brut, l'intégrale du pic à 3,47 correspondant aux 2H de la double liaison vinylique du monomère C7 est fixée à 2. Ainsi, la conversion en monomère C7 au cours du temps est réalisée d'après la formule suivante :

$$x_{C7} = \frac{I_{4,06}}{I_{4,06} + 2} \quad (1)$$

Où $(I_{4,06})_i$ est l'intégration du pic correspondant aux 2H (**c**) de l'enchaînement -COO-CH₂- du poly(C7)

1.3.3.2. CONVERSION C7B

La conversion des monomères est effectuée directement à partir des spectres RMN ^1H effectués sur les prélèvements du milieu réactionnel aux différents temps de polymérisation. Pour chaque spectre RMN brut, la conversion en monomère C7B au cours du temps est réalisée d'après la formule suivante :

$$x_{C7B} = \frac{(I_{2,6} + I_{2,9})}{(2I_{3,72} + I_{2,6} + I_{2,9})} \quad (2)$$

Où $(I_{3,72})_i$ est l'intégration du pic correspondant aux 2H de la double liaison vinylique du monomère C7B

Et où $(I_{2,6})_i$ et $(I_{2,9})_i$ sont les intégrations des pics correspondant respectivement aux 2H de l'enchaînement $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$ et $-\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-}$ du poly(C7B)

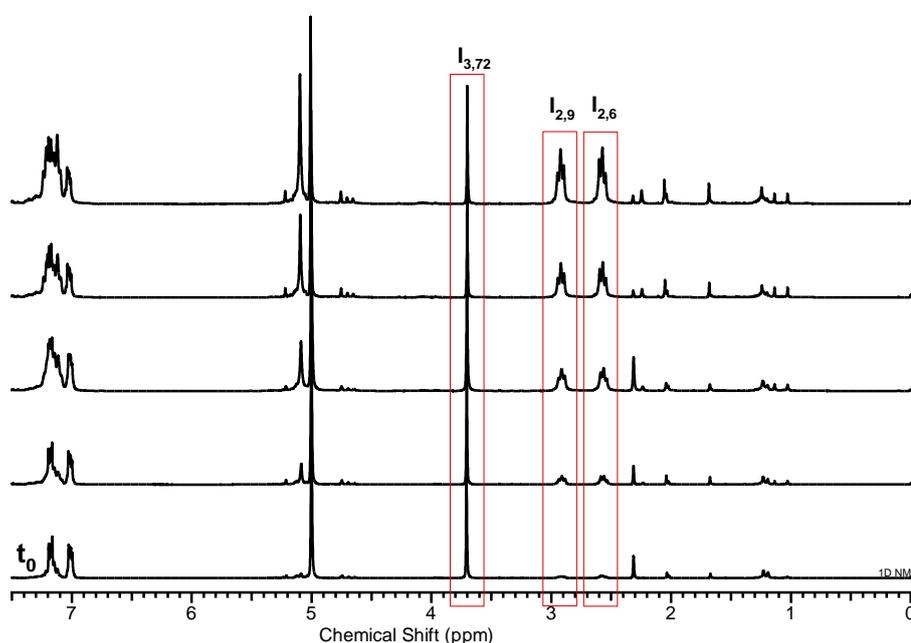


Figure 1: Suivis RMN ^1H de la polymérisation du monomère C7B

1.3.3.3. CONVERSION C7B2 :

La conversion des monomères est effectuée directement à partir des spectres RMN ^1H effectués sur les prélèvements du milieu réactionnel aux différents temps de polymérisation.

Pour chaque spectre RMN brut, l'intégrale du pic à 3,75ppm correspondant aux 2H de la double liaison vinylique du monomère **C7B2** est fixée à 2. Ainsi, la conversion en monomère **C7B2** au cours du temps est réalisée d'après la formule suivante :

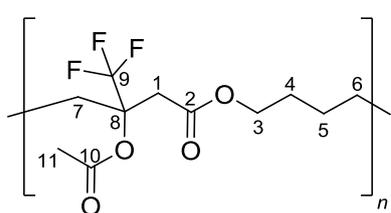
$$x_{C7B2} = \frac{(I_{5,0-6,7}) - 2}{(I_{5,0-6,7})} \quad (3)$$

Où $(I_{5,0-6,7})_i$ est l'intégration du pic correspondant aux 2H (**3**) de l'enchaînement Ar-CH(CH₃)-O- du monomère à 5,26ppm et au 1H (c) du poly(**C7B2**) dans l'enchaînement COO-CH(CH₃)-Ar.

I.3.4. COPOLYMÉRISATIONS RADICALAIRES CONVENTIONNELLES

Les copolymérisations ont été réalisées de la même manière que les homopolymérisations, avec 3% molaire d'amorceur par rapport au nombre de moles total des comonomères.

I.3.4.1. P(CF₃VAc-CO-C7)



2-4 gouttes de bromobenzène sont introduites dans le mélange réactionnel initial pour être utilisé comme étalon interne. La conversion des monomères est effectuée à partir des spectres RMN ¹H dans l'acétone deutérée effectués sur les prélèvements du milieu réactionnel à t₀ et aux différents temps de polymérisation. Les prélèvements étant

homogènes, ils contiennent tous un pourcentage équivalent de bromobenzène. Toutes les intégrations des spectres RMN ¹H sont normalisées par rapport au pic à 7,5ppm du bromobenzène.

La conversion du monomère CF₃VAc est réalisée en observant la diminution des pics du monomère par la formule suivante :

$$x_{CF_3VAc} = \frac{(I_{5,8} + I_{5,6})_0 - (I_{5,8} + I_{5,6})_t}{(I_{5,8} + I_{5,6})_0} \quad (4)$$

Où $(I_{5,8})_i$ et $(I_{5,6})_i$ sont les intégrations des pics correspondent chacun à 1H de la fonction vinyle du CF₃VAc.

La diminution des protons vinyliques du monomère C7 n'étant pas observable durant la polymérisation à cause de recouvrements de pics, la conversion du monomère C7 a été réalisée en évaluant la croissance d'un pic caractéristique d'unités polymériques C7 ouvertes par la formule suivante :

$$x_{C7} = \frac{(I_{3,95;4,25})_t - (I_{3,95;4,25})_0}{(I_{3,3})_0} \quad (5)$$

$(I_{3,3})_0$ est l'intégration des 2H vinyliques du monomère **C7** à t₀.

Où $(I_{3,95;4,25})_i$ est l'intégration du massif constitué des 2H de l'enchaînement -COO-CH₂- du poly(**C7**) après ouverture et de 2H de l'amorceur DEAB ; que l'on élimine par la soustraction du t₀.

Les fractions molaires en monomères dans le milieu de polymérisation ainsi que le conversion totales ont été calculées par les formules suivantes :

$$(f_{C7})_0 = \frac{(I_{3,3})_0}{(I_{5,8})_0 + (I_{5,6})_0 + (I_{3,3})_0} \quad (6)$$

$$(f_{CF_3VAC})_0 = \frac{(I_{5,8})_0 + (I_{5,6})_0}{(I_{5,8})_0 + (I_{5,6})_0 + (I_{3,3})_0} \quad (7)$$

$$x_{total} = x_{C7}(f_{C7})_0 + x_{CF_3VAC}(f_{CF_3VAC})_0 \quad (8)$$

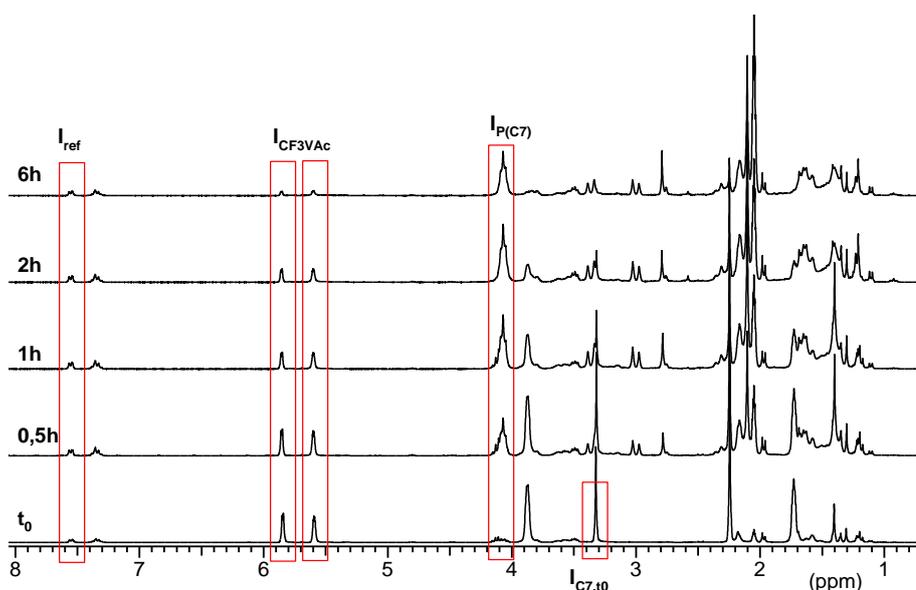


Figure 2: Suivis RMN ^1H de la copolymérisation de C7 et CF_3VAC

1.3.4.2. P(BVE-co-C7)

2-4 gouttes de bromobenzène sont introduites dans le mélange réactionnel pour être utilisé comme étalon interne. La conversion des monomères est effectuée à partir des spectres RMN ^1H dans le CDCl_3 effectués sur les prélèvements du milieu réactionnel à t_0 et aux différents temps de polymérisation. Les prélèvements étant homogènes, ils contiennent tous un pourcentage équivalent de bromobenzène. Toutes les intégrations des spectres RMN ^1H sont normalisées par rapport au pic à 7,5ppm du bromobenzène.

Puisque toutes les valeurs suivantes sont obtenues par RMN, les compositions molaires initiales ne sont pas obtenues d'après les valeurs de pesée mais d'après les analyses RMN, d'après les formules suivantes :

$$(f_{BVE})_0 = \frac{(I_{6,5})_0}{(I_{6,5})_0 + \frac{(I_{3,5})_0}{2}} \quad (10) \quad (f_{C7})_0 = \frac{(I_{3,5})_0}{2(I_{6,5})_0 + (I_{3,5})_0} \quad (11)$$

Où $(I_{6,5})_i$ est l'intégration du pic correspondant à 1 H de la fonction vinyle du monomère BVE ($\text{CH}_2=\text{CH-O-}$) et $(I_{3,5})_i$ est l'intégration du pic correspondant à 2 H de la fonction vinyle du monomère C7 ($\text{CH}_2=\text{C(O-)}_2$)

La conversion du monomère BVE est réalisée en observant la diminution du pic caractéristique du monomère

par la formule suivante :

$$x_{BVE} = \frac{(I_{6,5})_0 - (I_{6,5})_t}{(I_{6,5})_0} \quad (12)$$

La diminution des protons vinyliques du monomère C7 n'étant pas observable durant la polymérisation à cause de recouvrements de pics avec le poly(BVE) ; Il faut donc effectuer la conversion du monomère C7 en évaluant la croissance d'un pic caractéristique d'unités polymériques C7 ouvertes. Le pic de poly(C7) autour de 4ppm précédemment utilisé lors de la copolymérisation avec le monomère CF₃VAc, n'est pas non plus disponible ici car il y a recouvrement avec les pics vinyliques du monomère BVE ; ainsi, la conversion est réalisée d'après la formule suivante :

$$x_{C7} = \frac{(I_{2,2-2,9})_t}{(I_{3,5})_0} \quad (13)$$

Où $(I_{2,2-2,9})_t$ est l'intégration du pic correspondant aux 2H (**a+a'**) de l'enchaînement $-\text{CH}_2\text{-COO-CH}_2-$ du poly(C7)

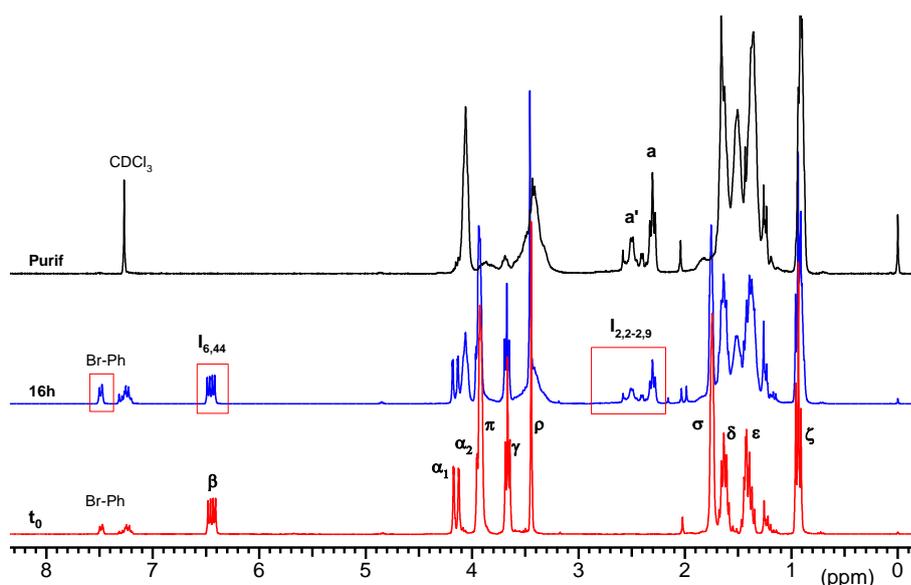


Figure 3: Spectres RMN ¹H permettant la conversion des monomères C7 et BVE

La consommation en monomères est tracée grâce aux formules $(1 - x_{C7})(f_{C7})_0$ et $(1 - x_{BVE})(f_{BVE})_0$ en fonction du temps :

$$(f_{C7})_t = \frac{(1 - x_{C7})(f_{C7})_0}{(1 - x_{C7})(f_{C7})_0 + (1 - x_{BVE})(f_{BVE})_0} \quad (14)$$

Composition en monomère C7 dans le mélange réactionnel

$$\text{Conv. globale}_{exp} = x_{BVE}(f_{BVE})_0 + x_{C7}(f_{C7})_0 \quad (15)$$

I.3.5. POLYMÉRISATIONS RADICALAIRES CONTRÔLÉES

In a typical bulk polymerization reaction, 38 mg (0.1 mmol) of BlocBuilder MA, 1 g (6.2 mmol) of C7B and 0.5 mL of toluene were placed in a flask and the solution was stirred until homogenized. Equal samples of 0.2 mL of the mixture were placed in several wheaton prescored ampoules of 2 mL. After the mixtures were degassed by three freeze-pump-thaw cycles, toluene was evaporated under vacuum and the ampoules sealed. The ampoules were then placed in a preheated oil bath at 120 °C. At various times during the polymerization, ampoules were removed, put into ice water and then opened. The reaction mixture were dissolved in CDCl_3 to obtain ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra of the crude polymers and then dried and re-dissolved in THF to obtain SEC distributions. Finally, the solutions were precipitated in cold EtOH/hexane (1:1 v/v).

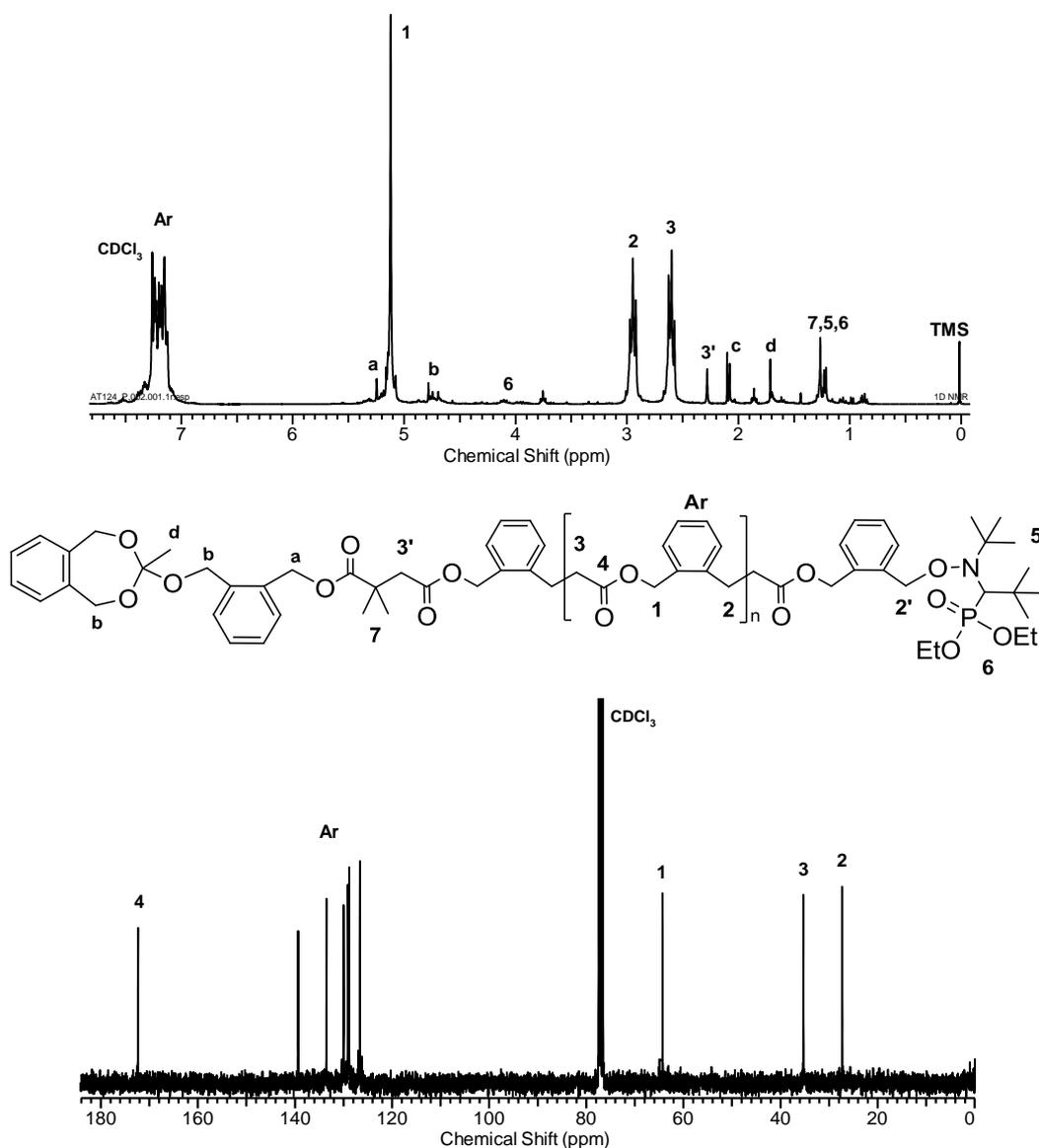


Figure 4: Spectres RMN ^1H et ^{13}C de poly(C7B) précipité

II. CALCULS

Tous les calculs ont été réalisés sur un Cluster de calculs HP composé de 22 nœuds de calcul *HP Proliant BL460c* pour un total de 220 cœurs de calcul. Les calculs semi-empiriques ont été réalisés avec le logiciel Ampac 9.2 et les calculs DFT et *ab initio* ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 09 [10].

II.1. ÉTATS DE BASSES ENERGIE

Pour obtenir les géométries de plus basse énergie, différentes structures plausibles sont tout d'abord créées.

II.1.1. RECUIT SIMULÉ

Le recuit simulé est un calcul semi-empirique qui permet d'obtenir un grand nombre de géométries caractérisées par des minimums locaux d'énergie. La rotation ou la rupture des diverses liaisons peut être totale si les paramètres intégrés le permettent. Ainsi, on obtient une première estimation des différentes géométries de basse énergie possibles, bien que ce ne soit pas une méthode balayant de manière exhaustive toutes les géométries possibles.

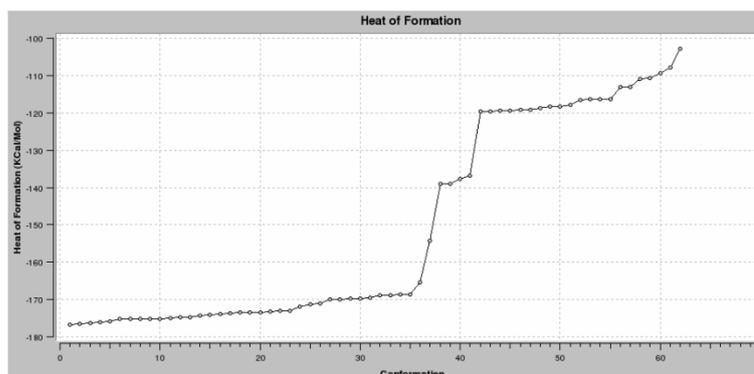


Figure 5: Energies des différentes structures proposée en fin d'un calcul de recuit simulé

Les mots-clefs généralement utilisés dans ce travail ont été les suivants : AM1 UHF DOUBLET ANNEAL TRUSTE WHOLE=XYZ PEN1 PEN2 TOL=0.2 NCHECK=10 + FILTER=0.8 TEMP=100 TLAW=0.8 STD=0.08 T=AUTO AUTOLIMIT

II.1.2. OPTIMISATION

La géométrie des méthodes DFT étant de meilleure qualité, les différentes structures possibles sont optimisées par ces méthodes afin de minimiser l'énergie du système. Les mots-clefs classiquement utilisés dans ce travail correspondent à une optimisation, un calcul d'énergie puis un calcul des fréquences permettant de remonter à des valeurs d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie : #p opt freq=norman ub3lyp/6-31g(d) scale=0.9603

A partir des différences d'enthalpie entre les diverses espèces, on obtient les enthalpies de réaction, BDE et RSE.

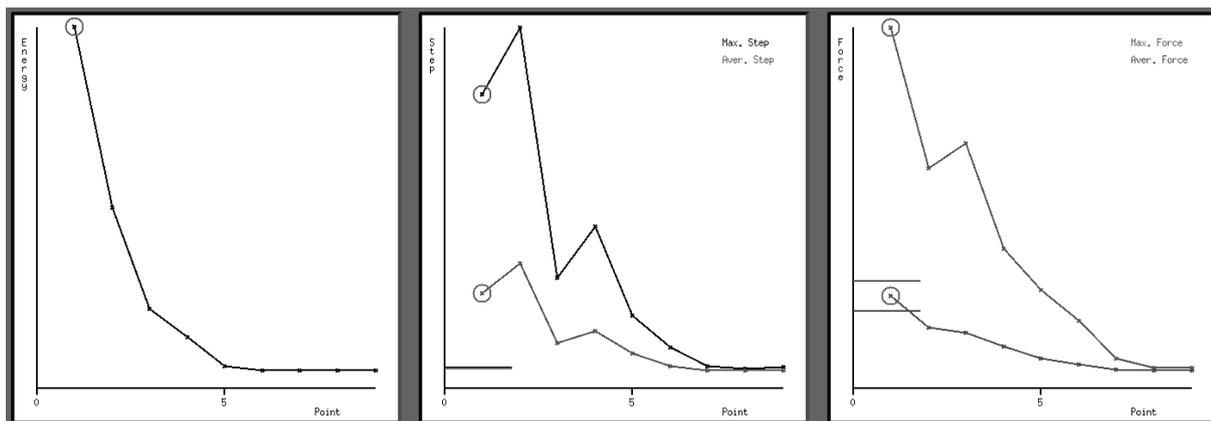


Figure 6: Convergence de la géométrie durant une optimisation (énergie, pas, force)

II.2. ETATS DE TRANSITIONS (TS)

II.2.1. RECHERCHE TS

Pour les différentes réactions d'additions et de béta-scission, la géométrie approximative de l'état de transition est obtenue en réalisant un "scan" de la liaison à rompre ou à former. Ainsi, sur une longueur d'allongement de la liaison donnée (ex : 10 Å) une optimisation de la géométrie et un calcul d'énergie sont effectués pour chaque pas prédéfinis (ex : allongement de la liaison de 0.1Å). On obtient ainsi un profil d'énergie dont le point le plus élevé en énergie correspond approximativement à la structure de l'état de transition. Les mots-clefs régulièrement utilisés ont été : #p opt=modredundant ub3lyp/6-31g(d).

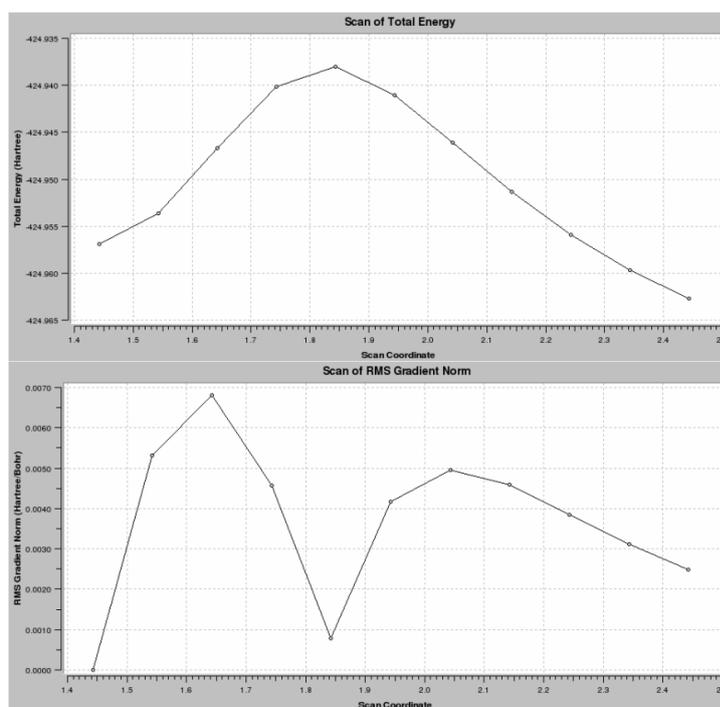


Figure 7: Evolution de l'énergie (haut) et de la double-dérivée de l'énergie (bas) suivant la longueur de la liaison à rompre (ou à former)

II.2.2. OPTIMISATION TS

Suite à l'obtention de la géométrie approchée de l'état de transition, celle-ci est optimisée puis le calcul des énergies et des fréquences est effectué. Les mots-clefs couramment utilisés dans ce travail sont : `#p opt=(calcf,ts,noeigentest) freq=noraman ub3lyp/6-31g(d) scale=0.9603`. C'est en réalisant la différence entre l'énergie de l'état de transition et l'énergie de l'état stable précédemment obtenu que les enthalpies d'activation des différentes réactions sont calculées.

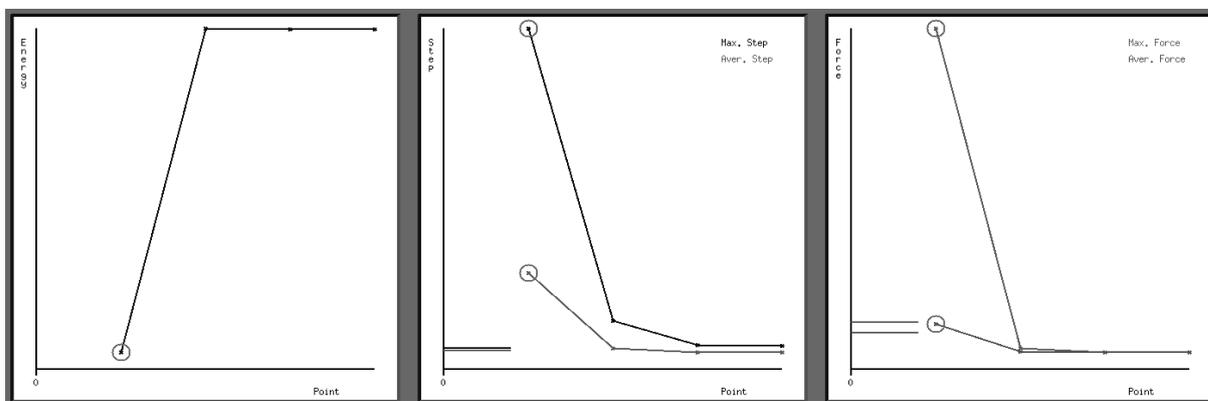


Figure 8: Convergence de la géométrie durant une optimisation de TS (énergie, pas, force)

II.2.3. VERIFICATION TS

Enfin, afin de vérifier que l'état de transition obtenu correspond bien à celui de la réaction recherchée, le calcul de la coordonnée intrinsèque de réaction (Intrinsic Reaction Coordinate – IRC) est effectué. Il consiste à parcourir les chemins logiques des deux côtés de l'état de transition. L'optimisation des structures finales et initiales doit correspondre avec les structures précédemment trouvées. Les mots-clefs généralement utilisés pour ce calcul sont : `#p irc=(maxpoints=10,rcfc) ub3lyp/6-31g(d) guess=read`.

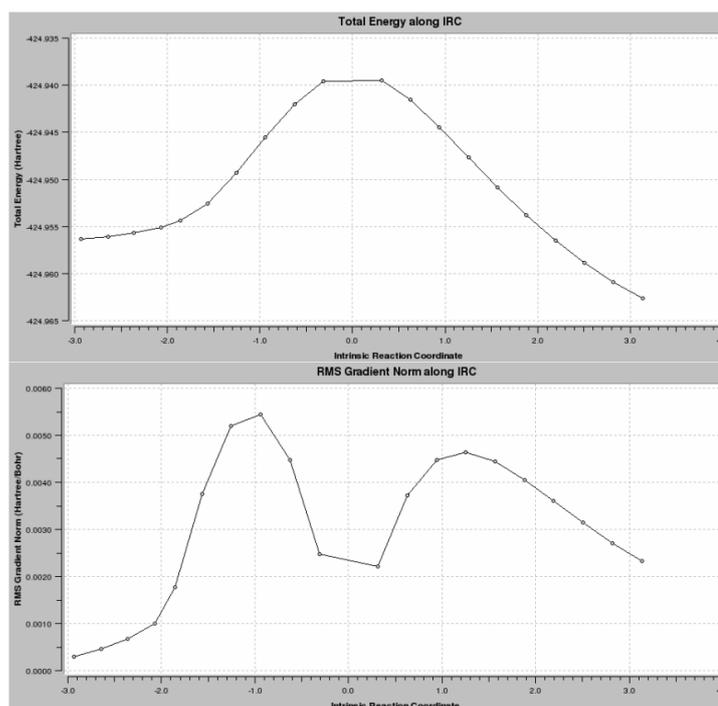


Figure 9: Evolution de l'énergie (haut) et de la double-dérivée de l'énergie (bas) suivant la coordonnée de réaction intrinsèque

III. BIBLIOGRAPHIE

1. McElvain, S.M. and M.J. Curry, Ketene acetals. XIX. 2-methylene-1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes. *Journal of the American Chemical Society*, 1948. **70**: p. 3781-3786.
2. Bailey, W.J., Z. Ni, and S.-R. Wu, Synthesis of Poly-r-Caprolactone via a Free Radical Mechanism. Free Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-1,3-Dioxepane. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1982. **20**: p. 3021-3030.
3. Diaz-Ortiz, A., et al., Preparation of Racemic and Enantiomerically Pure Cyclic Ketene Acetals. *Synthetic communications*, 1993. **23**(14): p. 1935-1942.
4. Roberts, R.M., et al., The Role of Neighboring Groups in Replacement Reactions. XXIV.1 The Acetoxy Group. Preparation and Reactions of the Ketene Acetal of cis-1,2-Cyclohexanediol (2-Methylene-cis-4,5-tetramethylenedioxolane)2,3. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. **80**(5): p. 1247-1254.
5. Bailey, W.J., S.-R. Wu, and Z. Ni, Synthesis and Free Radical Ring-Opening Polymerization of 2-Methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane. *Makromol. Chem.*, 1982. **183**: p. 1913-1920.
6. Bailey, W.J., Z. Ni, and S.R. Wu, Free radical ring-opening polymerization of 4,7-dimethyl-2-methylene-1,3-dioxepane and 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane. *Macromolecules*, 1982. **15**(3): p. 711-714.
7. Wickel, H. and S. Agarwal, Synthesis and Characterization of Copolymers of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane and Styrene. *Macromolecules*, 2003. **36**(16): p. 6152-6159.
8. Lemiègre, L., et al., Synthesis of a,b-unsaturated dioxanes, dioxolanes and dioxepanes by trans-acetalisation of dimethylacetals with meso or C2-symmetrical 1,2-, 1,3- and 1,4-diols. *Tetrahedron*, 2004. **60**: p. 415-427.
9. Kleijn, H., et al., Enantioselective dialkylation of 1,2-phthalicdicarboxaldehyde. *tetrahedron Letters*, 2001. **42**: p. 3933-3937.
10. M. J. Frisch, G.W.T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, , *Gaussian 09, Revision D.01*,. 2009, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

ANNEXES

ANNEXE I: PROPRIETES DE DIFFERENTS POLYESTERS COMMERCIAUX ET DE POLYMERES DE GRANDE DIFFUSION

Propriété	Polymères de grande diffusion					Polyesters Commerciaux					
	PVC	PS	PP	PEHD	PET	PBAT Eastman (eatar bio 14766)	PBSA Showa (Bionolle 3000)	PEA Bayer (BAK 1095)	PCL Solway (CAPA 680)	PHBV Monsanto (Biopol D400G) HV=7 mol%	PLA Dow-Cargill (NatureWor ks)
Densité	1,4	1,04	0,9	0,95	1,34	1,21	1,23	1,07	1,11	1,25	1,25
Température de fusion (en °C)	273	-	176	137	270	110-115	114	112	65	153	152
Température de transition Vitreuse (en °C)	81	100	-8	-125	61	-30	-45	-29	-61	5	58
Cristallinité (en %)	10-15	-	50-70	65-85	30 >50	20-35	41	33	67	51	0-1
Module d'élasticité ¹ (en MPa)	3500	3000-3400	1100-1600	500-1100	1800-3600	52	249	262	190	900	2050
Allongement à la rupture ¹ (en %)	2-100	01-avr	100-600	400-1000	1,5-600	>500	>500	420	>500	15	9
Contrainte à la rupture ¹ (en MPa)	35-60	40-60	31-42	14-40	22-155	9	19	17	14	-	-
Biodegradabilité ²	0	0	0	0	0	100	90	100	100	100	100

¹ (NFT 51-035); ² At 60 days in controlled composting according to ASTM 5336

Donnée issues de: Avérous, L., *Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review*. Journal of Macromolecular Science, Part C, 2004. **44**(3): p. 231-274 ; Guy, C., *Polymères biodégradables*. Techniques de l'ingénieur Bioprocédés dans les domaines de la santé, de l'agroalimentaire et de la chimie, 2010. **base documentaire : TIB163DUO** (ref. article : bio4150). ; Hiorns, R., *Polymer Handbook, 4th edn*, Edited by J Brandup, EH Immergut and EA Gulke, Associate Editors A Abe and DR Bloch, John Wiley and Sons, New York, 1999, pp 2250. ; Polymer International. Vol. 49. 2000: John Wiley & Sons, Ltd. 807-807.

ANNEXE II-1 : CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES MONOMERES OPTIMISES PAR CALCUL
UB3-LYP/6-31G(D)

Monomère	Longueur (Å)	Longueur (Å)	Angle (°)	Dièdre (°)
	C=C	C-O d/g	C=C-O d/g	C=C-O-C d/g
C5	1.33206	1.36944	124.657	169.500
		1.36941	124.661	169.532
C5H	1.33175	1.37721	124.478	-166.829
		"	"	"
C5P	1.33190	1.36943	124.586	-169.335
		1.36889	124.702	-169.274
C6c	1.33414	1.36905	121.455	139.269
		"	"	-139.268
C6Pc	1.33402	1.37025	121.258	138.213
		1.36736	121.622	-138.745
C7	1.33505	1.36436	121.634	-137.482
		"	121.636	-137.444
C7B	1.33330	1.36502	122.405	133.895
		1.36449	122.408	133.853
C8O	1.33519	1.37157	123.251	78.340
		1.36572	121.192	-163.488

ANNEXE II-2: CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES RADICAUX CYCLIQUES OPTIMISES PAR
CALCUL UB3-LYP/6-31G(D)

Radical	Longueur (Å)	Longueur (Å)	Longueur (Å)	Angle (°)	Dièdre (°)
	C-C [•]	C [•] -O d/g	O-C d/g	C-C [•] -O d/g	C-C [•] -O-C d/g
C5	1.50001	1.39324	1.43236	116.199	-139.737
		1.38656	1.42797	115.457	159.175
C5H	1.49925	1.40134	1.43444	116.688	-132.127
		1.39426	1.43257	115.580	158.569
C5P	1.49996	1.39382	1.43990	116.296	-138.124
		1.38555	1.42594	115.551	158.683
C6c	1.49919	1.38330	1.43113	113.049	-176.378
		1.38285	1.43152	112.854	176.638
C6t	1.49890	1.38180	1.43778	113.900	166.158
		1.38948	1.42904	113.131	157.574
C6Pc	1.49894	1.38421	1.43736	112.955	175.444
		1.38044	1.43082	113.090	-176.568
C6Pt	1.49864	1.38439	1.44036	113.560	166.228
		1.38500	1.43142	113.203	161.728
C7	1.50331	1.37708	1.44524	117.040	-99.224
		1.37341	1.43615	112.837	-174.639
C7B	1.50204	1.37678	1.44484	117.806	92.206
		1.37314	1.43384	113.439	173.992
C8O	1.50181	1.37220	1.44808	119.015	69.292
		1.37978	1.42500	112.937	-170.760

ANNEXE II-3: CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES ETATS DE TRANSITION DES BETA-
SCISSIIONS OPTIMISES PAR CALCUL UB3-LYP/6-31G(D)

TS	Longueur (Å)	Longueur (Å)	Longueur (Å)	Angle (°)	Dièdre (°)
	C-C	C=O (d) C-O (g)	C=O.... C (d) O-C (g)	C-C=O (d) C-C-O (g)	C-C=O....C (d) C-C-O-C (g)
C5	1.50841	1.28400	1.80775	123.668	-122.410
		1.36067	1.47097	115.539	143.514
C5H	1.50479	1.28592	1.83773	124.599	-121.572
		1.38105	1.44152	114.882	150.044
C5P	1.50446	1.29465	1.75725	123.922	-122.863
		1.36866	1.44710	115.598	147.173
C6c	1.50431	1.27181	1.83810	124.339	-116.291
		1.37556	1.43685	114.303	126.090
C6t	1.50358	1.27842	1.81434	124.468	105.276
		1.37641	1.43758	113.130	-157.153
C6Pc	1.50246	1.28919	1.75690	123.656	114.004
		1.37431	1.43623	115.124	-125.381
C6Pt	1.50231	1.29647	1.74042	123.590	101.567
		1.37482	1.43582	113.585	-162.106
C7	1.50435	1.27738	1.82363	123.725	-93.368
		1.36881	1.43637	112.652	173.540
C7B	1.50364	1.27886	1.81918	123.587	94.815
		1.36550	1.43727	113.105	177.104
C8O	1.50211	1.28086	1.79745	123.426	78.427
		1.37457	1.42618	112.824	-168.866

ANNEXE II-4 : EXEMPLE DE CALCUL D'ENERGIE DE TENSION DE CYCLE

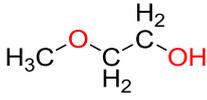
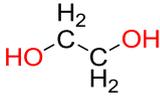
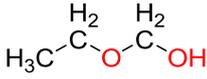
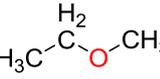
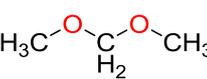
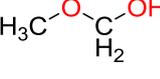
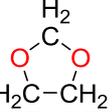
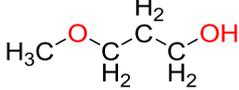
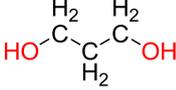
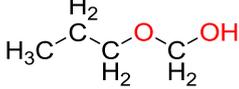
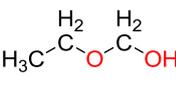
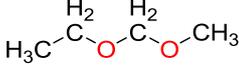
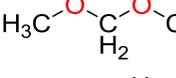
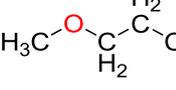
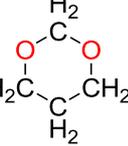
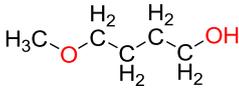
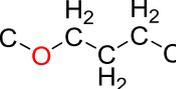
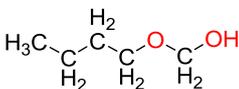
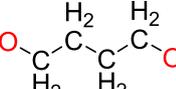
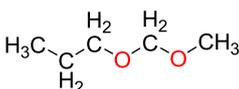
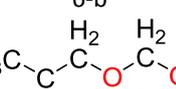
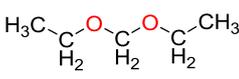
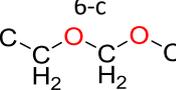
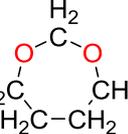
HYPERHOMODESMOTIQUE

Groupe A			Groupe B		
facteur	molécule	ZPE (hartree)	facteur	molécule	ZPE (hartree)
2		 -343,988847	2		 -268,886343
1		 -308,05445	2		 -268,901469
2		 -308,07563	1		 -268,880798
Somme groupements/liaisons			1		 -267,709507
6	-CH ₃				
12	-CH ₂ -				
8	-O-				
4	-OH				
Somme énergie (Hartree)		-1612,183404	Somme énergie (Hartree)		-1612,166558
Différence	(Hartree)				
=		0,016846			
Tension de cycle	(kJ/mol)				
		44,2			

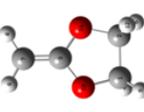
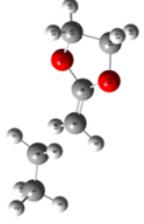
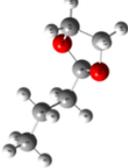
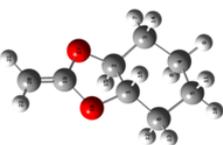
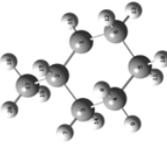
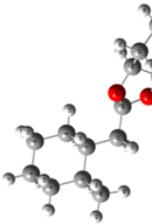
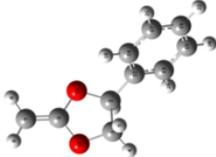
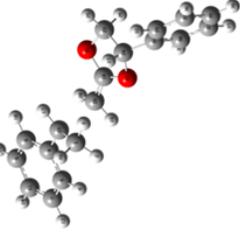
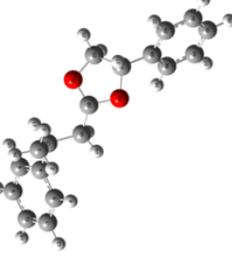
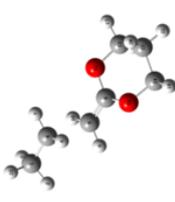
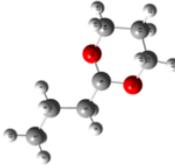
ANNEXE II-5 : EXEMPLE DE CALCUL D'ÉNERGIE DE TENSION DE CYCLE HOMODESMOTIQUE

Groupe A			Groupe B		
facteur	molécule	ZPE (hartree)	facteur	molécule	ZPE (hartree)
3		 -268,886343	1		 -229,718236
1		 -268,901469	2		 -193,79241
1		 -268,880798	2		 -229,714428
Somme groupements/liaisons			1		 -267,709507 -267,704674
					-1344,441419
Somme énergie (Hartree)		-1344,441296			-1344,436586
Différence =	(Hartree)	0,004710			
Tension de cycle	(kJ/mol)	12,37			

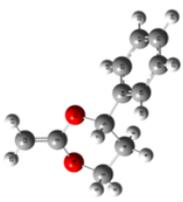
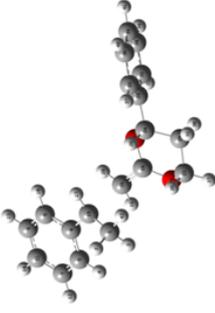
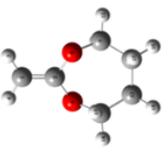
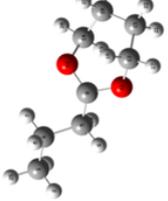
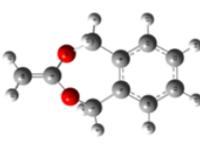
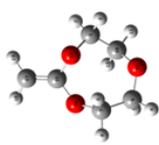
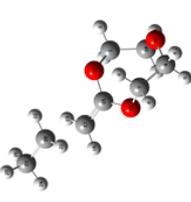
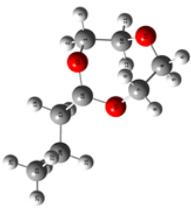
ANNEXE II-6 : CALCULS D'ENERGIE DE TENSION DE CYCLE DU 1,3-DIOXOLANE ; 1,3-DIOXANE, ET 1,3-DIOXEPANE

Groupe A				Groupe B			
N°	x	molécule	ZPE (hartree)	N°	x	molécule	ZPE (hartree)
a	3		-268,88724	x	1		-229,720121
b	1		-268,894035	y	2		-193,794872
c	1		-268,871916	z	z		-229,704879
				R	1		-267,704674
a	2		-308,071348	w	2		-232,978639
b	2		-308,077918	x	1		-268,903578
c	2		-308,061155	y	2		-268,894035
				z	1		-268,871916
				R	1		-306,902898
a	2		-347,257003	w	2		-272,162709
b	2		-347,262012	x	1		-308,08931
c	2		-347,245046	y	2		-308,077918
d	1		-347,25039	z	2		-308,061155
				R	1		-346,081248

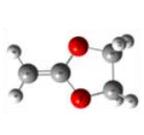
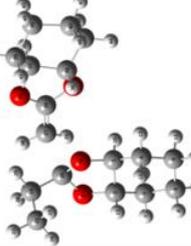
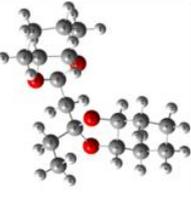
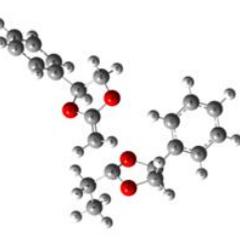
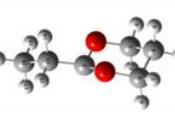
ANNEXE II-7 : STRUCTURES, ENTHALPIES D'ACTIVATION ET DE REACTION D'ADDITION DES RADICAUX PROPAGEANTS SUR DIVERS CKA, CALCULS UB3-LYP/6-32G(D)

CKA	Enthalpie H (Hartree)				ΔH^\ddagger kJ.mol ⁻¹	ΔH_r kJ.mol ⁻¹
	Monomère	Radical	Etat de transition	Adduit		
C5	-306,340916 	-79,095625 	-385,424953 	-385,4724 	30,42	-94,15
C5H	-462,303091 	-274,343161 	-736,632746 	-736,674854 	35,46	-75,09
C5P	-537,313935 	-310,087199 	-847,382565 	-847,411176 	48,75	-26,37
C6	-345,623192 	-79,095625 	-424,70871 	-424,760515 	26,54	-109,48

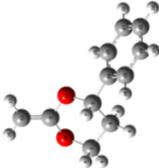
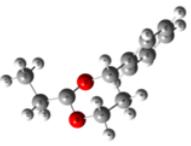
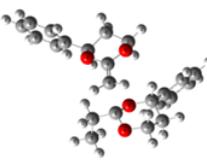
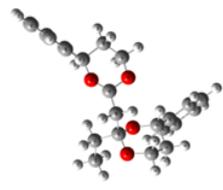
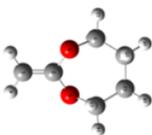
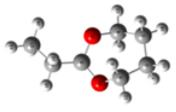
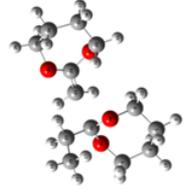
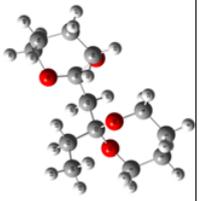
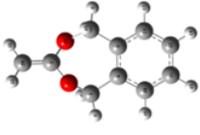
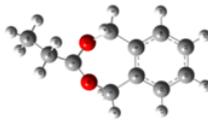
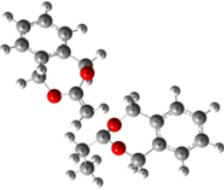
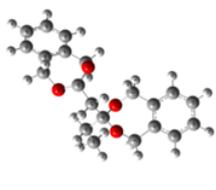
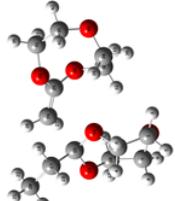
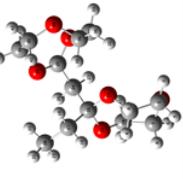
ANNEXE II-7 : STRUCTURES, ENTHALPIES D'ACTIVATION ET DE REACTION D'ADDITION DES RADICAUX PROPAGEANTS SUR DIVERS CKA, CALCULS UB3-LYP/6-32G(D) (SUITE)

CKA	Enthalpie H (Hartree)			ΔH^\ddagger	
	Monomère	Radical	Etat de transition	kJ.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹
C6P	-576,594688 	-310,087199 	-886,664163 	-886,698347 	46,53 -43,22
C7	-384,911174 	-79,095625 	-463,996176 	-464,043802 	27,89 -97,15
C7B	-537,308006 	-310,086793 	-847,378369 	-847,409692 	43,14 -39,10
C8O	-460,102664 	-79,095625 	-539,188001 	-539,236089 	27,01 -99,24

ANNEXE II-8: STRUCTURES, ENTHALPIES D'ACTIVATION ET DE REACTION D'ADDITION DIRECTE DE RADICAUX ACETALYLE SUR DIVERS CKA, CALCULS UB3-LYP/6-32G(D)

CKA	Enthalpie H (Hartree)				ΔH^\ddagger kJ.mol ⁻¹	ΔH_r kJ.mol ⁻¹
	Monomère	Radical	Etat de transition	Adduit		
C5	-306,340916 	-346,187336 	-652,517905 	-652,554013 	27,17	-67,64
C5H	-462,303091 	-502,149177 	-964,441804 	-964,4778 	27,47	-67,03
C5P	-537,313935 	-577,16047 	-1114,46386 	-1114,50082 	27,69	-69,35
C6	-345,623192 	-385,475594 	-731,089173 	-731,126941 	25,24	-73,92

ANNEXE II-8: STRUCTURES, ENTHALPIES D'ACTIVATION ET DE REACTION D'ADDITION DIRECTE DE RADICAUX ACETALYLE SUR DIVERS CKA, CALCULS UB3-LYP/6-32G(D) (SUITE)

CKA	Enthalpie H (Hartree)				ΔH^\ddagger kJ.mol ⁻¹	ΔH_r kJ.mol ⁻¹
	Monomère	Radical	Etat de transition	Adduit		
C6P	-576,594688 	-616,447029 	-1193,033096 	-1193,069599 	22,63	-73,18
C7	-384,911174 	-424,758918 	-809,658283 	-809,692516 	31,00	-58,87
C7B	-537,308006 	-577,155953 	-1114,451988 	-1114,485996 	31,43	-57,77
C8O	-460,102564 	-499,951718 	-960,042182 	-960,077955 	32,03	-61,89

ANNEXE III-1: RELATION ENTRE ENTHALPIE D'ACTIVATION ET ENTHALPIE DE REACTION

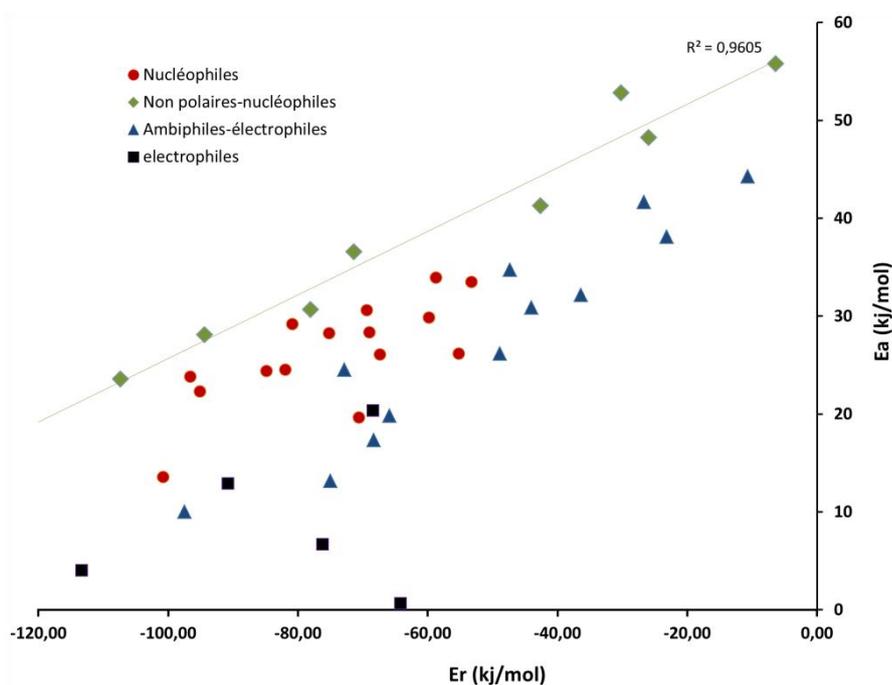


Figure 1: tracé des enthalpies d'activation en fonction des enthalpies de réaction pour les additions de différents radicaux sur le CKA C7B, calculs UB3-LYP/6-331G(d) ; Pour les radicaux non polaires, on observe une droite du même type que la relation d'Evans-Polanyi-Semenov présentée ci-dessous

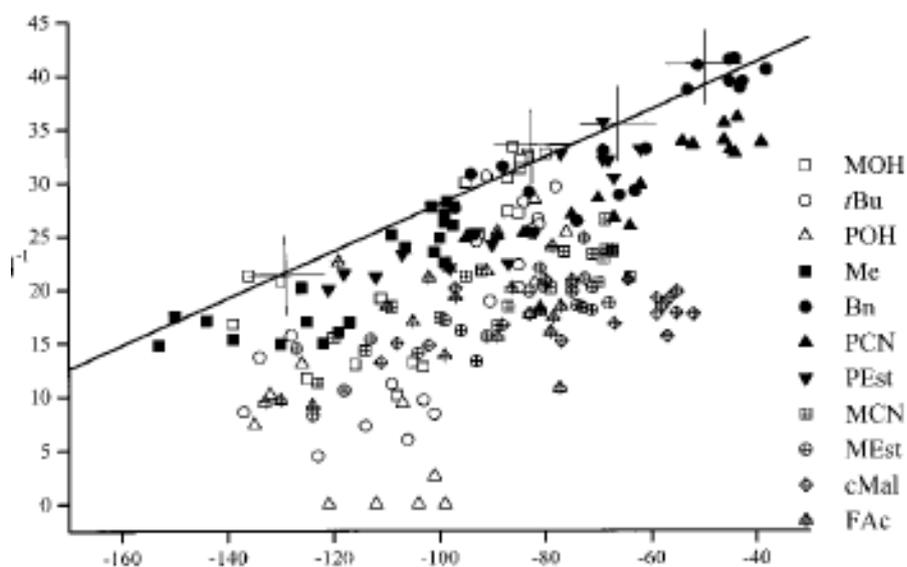
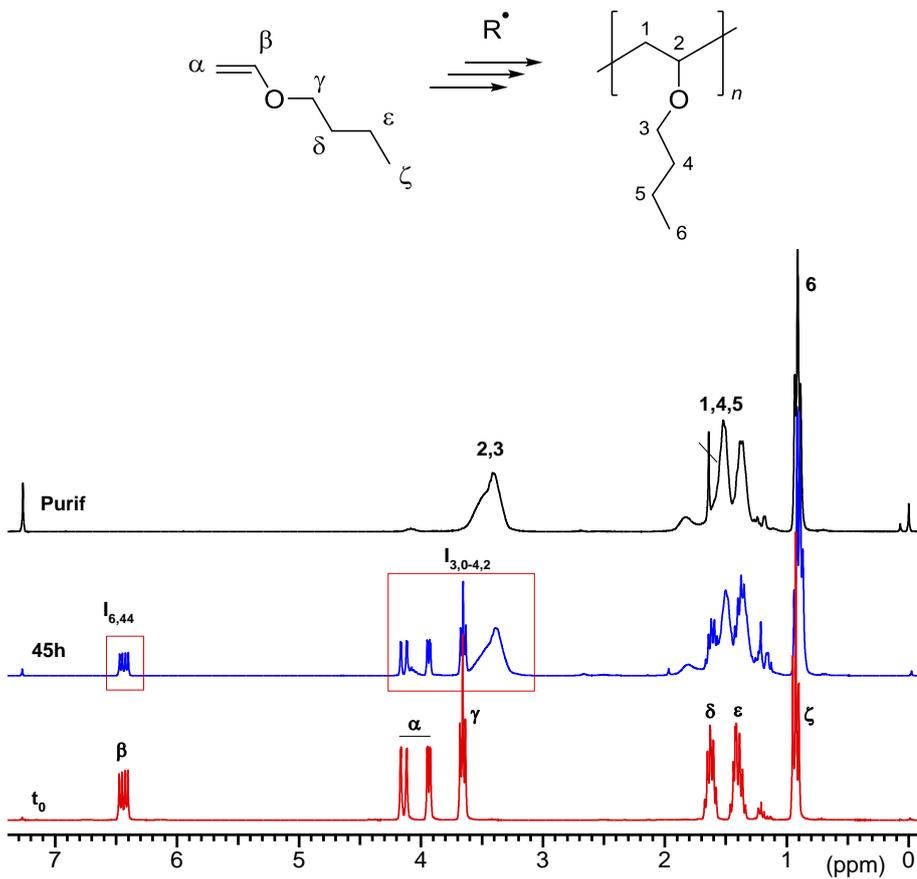
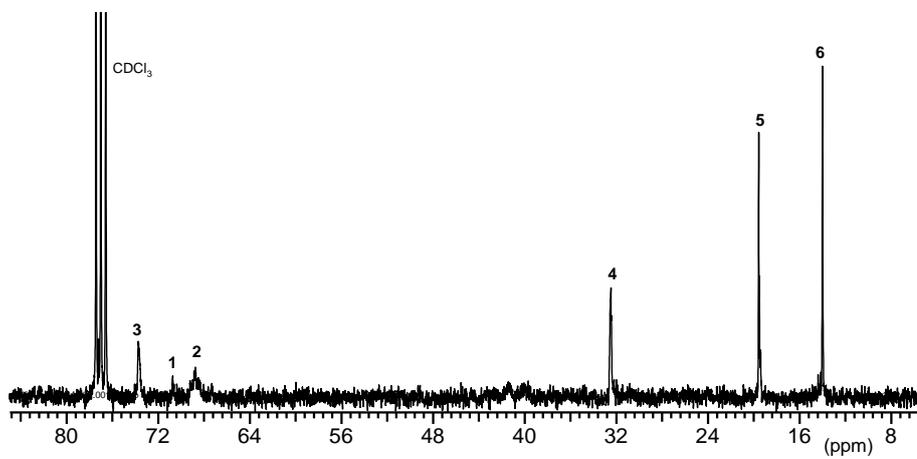
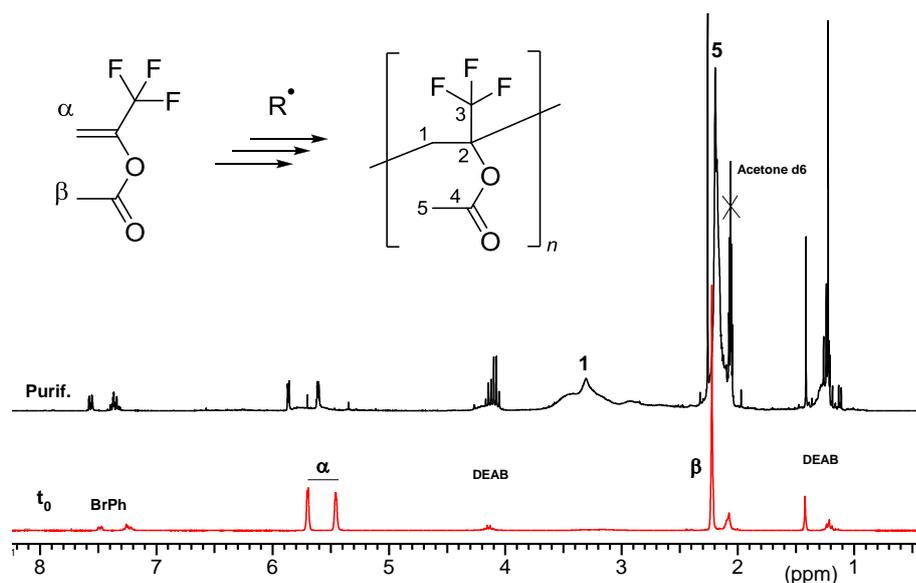


Figure 2 : tracé des enthalpies d'activation en fonction des enthalpies de réaction pour les additions de différents radicaux sur diverses oléfines et relation d'Evans-Polanyi-Semenov. Calculs CBS-RAD ; Graphique issu de la référence suivante:

Fischer, H. and L. Radom, Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes—An Experimental and Theoretical Perspective. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. **40**(8): p. 1340-1371.

ANNEXE III-2: CARACTERISATION DU POLY(BVE) :

Figure 3: Spectre RMN ^{13}C et ^1H d'homopoly(BVE)

ANNEXE III-3: CARACTERISATION DU POLY(CF₃-VAc) :Figure 4: Structure et RMN ¹H du monomère CF₃VAc et de son homopolymère

_Présence de 15% de polymère dans le monomère initial (d'après pics à 2,5-3,9ppm)

Formule utilisée pour calculer la conversion en CF₃VAc : $x{CF_3VAc} = \frac{(I_{2,6-3,82})_t}{2(I_{5,8})_t + (I_{2,6-3,82})_t}$

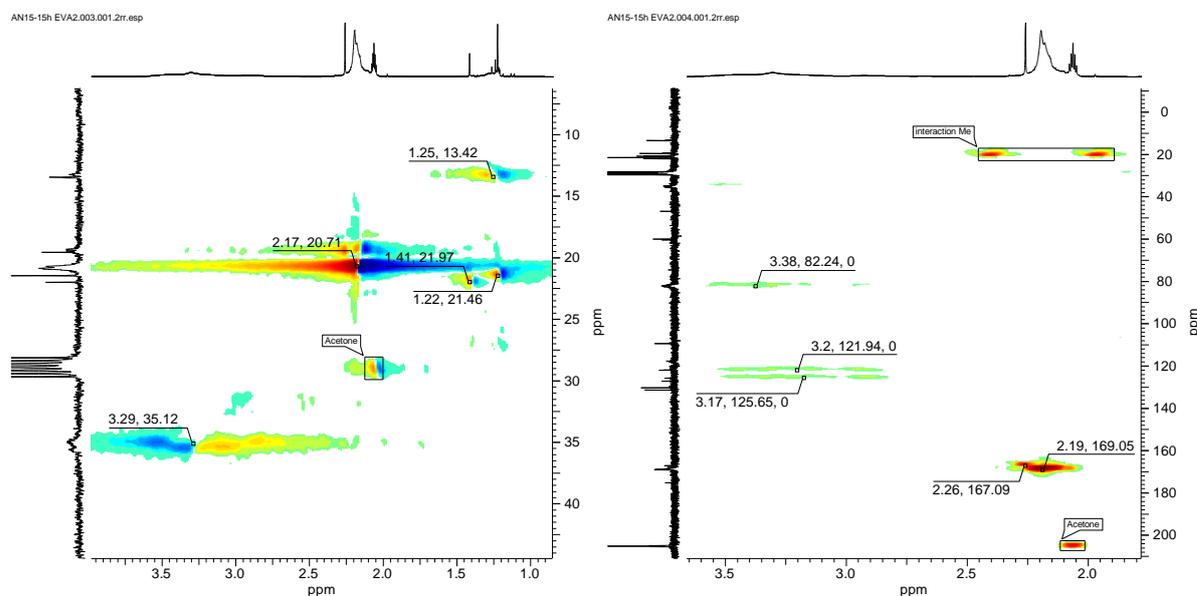
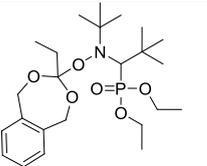
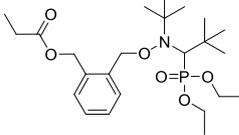
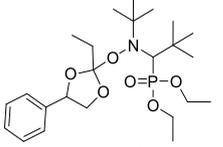
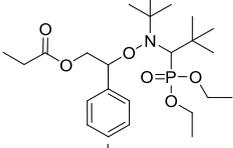
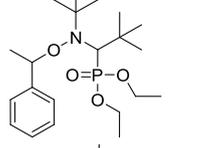
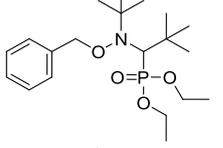
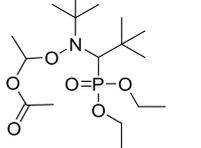
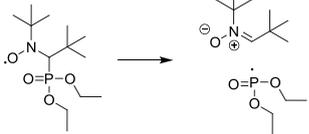
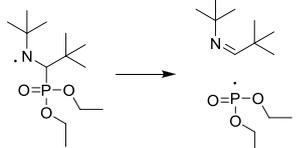
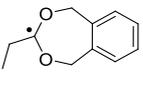
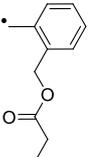


Figure 5: cartographies RMN 2D du poly(CF₃VAc) ; **HSQC** (gauche) : présence très visible de l'amorceur à 1,2-1,4 // 13,45-22 ; pic à 2,26//19,5 = monomère résiduel (-OCO-CH₃) ; pic à 2,10-2,25//20,7 correspond au polymère 11' (-OCO-CH₃) ; pics étalés à 2,5-3,9//35 correspondent au polymère 7' (-CH₂-C(CF₃)(OCOMe)-) extrêmement déblindés ; et **HMBC** (droite) : 11' proche de 10' (169ppm) ; 7' proche de 8' (82ppm) ; 7' proche de 9' (122-126 ppm)

ANNEXE IV-1: CALCULS DE BDE

Compounds	Broken bond	BDE (kJ/mol)				
		UB3LYP/6-31G(d)//UB3LYP/6-31G(d)	B3P86/6-311++G(d,p)//UB3LYP/6-31G(d)	UBMK/6-31G(d)//UBMK/6-31G(d)	UBMK/6-311+Gg(3df,3pd)//UBMK/6-31G(d)	
	C-ON	165.17	170.94	171.44	152.61	
	N-O	119.67	132.17	156.06	141.36	
	C-P	253.01	-	307.66	-	
	C-ON	141.08	144.09	134.44	119.31	
	N-O	145.33	152.89	175.48	162.83	
	C-P	257.23	-	312.42	-	
	C-ON	182.47	186.24	188.40	169.29	
	N-O	122.09	133.41	168.37	155.39	
	C-ON	124.31	128.42	124.43	107.42	
	N-O	126.58	135.88	158.99	145.19	
	C-ON	122.19	128.16	123.98	108.37	
	N-O	133.92	145.94	162.96	149.91	
	C-ON	146.47	150.24	142.22	127.29	
	N-O	151.09	158.68	182.09	168.82	
	C-ON	181.37	178.27	178.31	160.07	
	N-O	119.17	122.70	152.67	136.75	
	C-P	89.89	-	175.73	-	
	C-P	24.62	-	56.66	-	

ANNEXE IV-2: CALCULS PAR G3MP2RAD ET ANGLE DE TOLMAN PERMETTANTS
L'EVALUATION DES K_D ET DES K_C

	ZPE (Hartree)	Enthalpie (Hartree)	BDE-H (kJ/mol)	RSE (kJ/mol)	vIP (eV)	Tolman Angle Theta (Rad)	log $k_{C,eq}$	log $k_{D,eq}$	log K
Nitroxyde SG1 [•]				5,8					
Hydrogène H [•]	-0,501427								
Méthyle CH ₃ [•]	-39,785198	-39,751884	429,78	0	9,82	1,85	9,4	-8,9	26,7
CH ₄	-	-40,417007		(0)	(9,88)	(1,85)			
H-C [•] -H	-39,4242935	-							
C7B acétal C7B _{acétal} [•]	-576,65271	-576,42572	395,75	34	6,71	2,8	7,8	-3	24,1
 C7B _{acétal} -H	-	-577,077881							
C7B _{acétal} ⁺	-576,405945	-							
C7B ouvert C7B _{ouvert} [•]	-576,696594	-576,471558	368,99	60,8	7,3	2,27	7,3	-3,2	18,8
 C7B _{ouvert} -H	-576,352173	-577,113525							
C7B _{ouvert} ⁺	-576,428223	-							
Benzyle Bn [•]	-270,537415	-270,417969	368,51	61,3	7,32	2,06	7,5	-4,4	18,6
 Bn-H	-271,192841	-271,059753	(59)	(7,39)	(2,06)	(7)	(-3,5)		
Bn ⁺	-270,26825	-							
Styryle Sty [•]	-309,802307	-309,653351	360,02	69,8	6,98	2,39	7	-2	17,5
 Sty-H	-310,453613	-310,291901	(68)	(7,03)	(2,37)	(6,5)	(-2,3)		
Sty ⁺	-309,545685	-							

valeurs entre parenthèses issues de: Hodgson, J.L., et al., *Linear Free-Energy Relationships for the Alkyl Radical Affinities of Nitroxides: A Theoretical Study*. *Macromolecules*. 2010. 43(8): p. 3728-3743.

ANNEXE V: PRODUCTION SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS

1. Scope and Limitations of the Nitroxide-Mediated Radical Ring Opening Polymerization of Cyclic Ketene Acetals - [Antoine Tardy](#), Vianney Delplace, Didier Siri, Catherine Lefay, Simon Harrisson, Brunade Fatima Albergaria Pereira, Laurence Charles, Didier Gimes, Julien Nicolas, and Yohann Guillaneuf - ***Polymer Chemistry***, 2013, 4, 4776-4787- DOI: 10.1039/C3PY00719G
Selected as paper of the week on the Polymer Chemistry Blog the 13.09.09
2. Degradable and Comblike PEG-based Copolymers by Nitroxide-Mediated Radical Ring-Opening Polymerization - Vianney Delplace, [Antoine Tardy](#), Simon Harrisson, Simona Mura, Didier Gimes, Yohann Guillaneuf, Julien Nicolas - ***Biomacromolecules***, 2013, 14 (10), 3769–3779 - DOI:10.1021/bm401157g
3. Nitroxide-Mediated Radical Ring-Opening Copolymerization: Chain-End Investigation and Block Copolymer Synthesis - Vianney Delplace, Simon Harrisson, [Antoine Tardy](#), Didier Gimes, Yohann Guillaneuf, Julien Nicolas – ***Macromolar Rapid Communications***, 2013, DOI: 10.1002/marc.201300809
4. Indolinic Nitroxides: Evaluation of their Potential as Universal Controlled Agent for Nitroxide Mediated Polymerization - Paola Astolfi, Lucedio Greci, Pierluigi Stipa, Corrado Rizzoli, Cédric Ysacco, Marion Rollet, Laurent Autissier, [Antoine Tardy](#), Yohann Guillaneuf and Didier Gimes - ***Polymer Chemistry***, 2013, 4, 3694-3704 - DOI: 10.1039/C3PY00368J
5. RAFT/MADIX copolymerization of vinyl acetate and 5,6-benzo-2-methylene-1,3-dioxepane (BMDO) - Giovanna Gomez d’Ayala, Mario Malinconico, Paola Laurienzo, [Antoine Tardy](#), Yohann Guillaneuf, Muriel Lansalot, Franck D’Agosto, Bernadette Charleux - ***JPSA***, 2013 - DOI: 10.1002/pola.26976

CONFERENCES, PRESENTATIONS

1. “Radical Ring-Opening Polymerization “
Annual seminars of the Doctoral School; Marseille - 20th March 2013
2. “Radical Ring-Opening Polymerization - A molecular modelling study”
Annual Seminars of the mediterranean section of the French Polymer Society “*Groupe Français d’études et d’applications des Polymères*” (GFP);Marseille - 12th November 2012
3. “Polyesters by radical mechanism - study of the control by nitroxides”
40èmes Journées d’étude des polymères (JEPO 40) ; PhD students conferences organised by GFP;
Anduze, 30th September - 5th October 2012

POSTERS

1. “Nitroxide-Mediated Radical Ring Opening Polymerization of Cyclic Ketene Acetals”
APME2013 - IUPAC 10th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering; Durham, UK - 18th-22nd August 2013
2. “Radical Ring Opening Polymerization of Cyclic Ketene Acetals mediated by Nitroxide”
Annual seminars of the Doctoral School, Marseille - 12nd April 2012

Résumé : La Polymérisation Radicalaire par Ouverture de Cycle (R-ROP) est une méthode de synthèse de polymères contenant des fonctions chimiques de choix dans le squelette carboné grâce à un mécanisme d'addition-fragmentation. L'utilisation de monomères spécifiques, les Acétals Cycliques de Cétènes (CKA), permet dans certaines conditions l'obtention de polyesters aliphatiques dont la propriété de (bio)dégradation présente de nombreuses applications. Cette méthode relativement peu étudiée depuis les années 1980 présente un fort potentiel mais également de nombreuses limites. Ce travail de thèse a consisté à comprendre l'origine de ces limites pour tenter d'y apporter des solutions, grâce à une approche combinée expérience-théorie.

Nous avons montré que l'obtention exclusive de polyesters découle d'une compétition cinétique et que le comportement des différents monomères s'explique par des interactions orbitales dépendant de la géométrie, la flexibilité et la substitution des cycles. D'autre part, nous avons mis en évidence l'extrême difficulté de propagation des monomères propageant via des radicaux stabilisés par des cycles aromatiques. Cette faible réactivité inhérente à la double liaison riche en électrons des CKA est également la cause de l'incorporation restreinte des monomères cycliques en copolymérisation avec des monomères vinyliques usuels. La rationalisation de la copolymérisation a été mise à profit pour réaliser des copolymérisations de type statistique et alternée. Enfin, l'étude du contrôle de la R-ROP par les nitroxydes a montré la présence de réactions secondaires propres à ce système et permettant actuellement un contrôle partiel de la polymérisation.

Mots-clés : Polymérisation Radicalaire par Ouverture de Cycle, acétal cétène cyclique, MDP, BMDO, polyesters aliphatiques, modélisation moléculaire, DFT, simulations PREDICI, polymérisation radicalaire contrôlée, nitroxyde.

Abstract : The Radical Ring-Opening Polymerization (R-ROP) is a synthetic pathway to introduce chemical functions into a polymer backbone due to an addition-fragmentation mechanism. Using specific monomers like Cyclic Ketene Acetals (CKA) in the right conditions allows preparing aliphatic polyesters which have numerous applications thanks to their (bio)degradability. This method has been quite faintly investigated since the 1980s and even if it has a great potential, it suffers of numerous limitations. This PhD work consisted in the understanding of those limitations to try bringing solutions to them, with a combined approach of experiments and theory.

We first demonstrated that the exclusive preparation of polyesters comes from a kinetic competition. The behavior of the distinct monomers is explained by orbital interactions depending on the geometry, flexibility and substitution of the cycles. Then, we highlighted the extremely difficult propagation of the monomers propagating with stabilized aromatic radicals. This low reactivity inherent to the electron-rich double link of the CKAs is also the cause of low polyester introduction during the copolymerization with usual vinyl monomers. We took advantage of the CKA copolymerization rationalization to realize statistical and alternate copolymerizations. At last, the study of the nitroxide mediated R-ROP demonstrated the occurrence of side reactions characteristic of this system that allow at present a partial control of the polymerization.

Key-words : Radical Ring-Opening Polymerization, Cyclic Ketene Acetal, MDP, BMDO, aliphatic polyesters, molecular modeling, DFT, PREDICI modeling studies, Controlled radical polymerization, nitroxide