Aix-Marseille Université

École doctorale des Sciences Chimiques de Marseille

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement par

Julien BOSSON

Ingénieur chimiste ESCPE Lyon

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université d'Aix-Marseille, Mention Sciences

Photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes : synthèse d'alcoxyamines photosensibles, études mécanistiques et applications

Directeur de thèse : Dr. Didier Gigmes

Encadrants : Dr. Yohann Guillaneuf et Dr. Jean-Louis Clément

Devant un jury composé de :

Pr. Pierluigi STIPA, *Université d'Ancone (Italie)*	**Rapporteur**
Dr. Guillaume DELAITTRE, *Karlsruhe Institute of Technology (Allemagne)*	**Rapporteur**
Pr. Jacques LALEVEE, *Université de Haute-Alsace*	**Examinateur**
Dr. Jean-Luc COUTURIER, *Arkema*	**Examinateur**
Dr. Didier GIGMES, *Aix-Marseille Université*	**Directeur de thèse**
Dr Yohann GUILLANEUF, *Aix-Marseille Université*	**Examinateur**
Dr. Jean-Louis CLEMENT, *Aix-Marseille Université*	**Examinateur**

Aix-Marseille Université

École doctorale des Sciences Chimiques de Marseille

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement par

Julien BOSSON

Ingénieur chimiste ESCPE Lyon

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université d'Aix-Marseille, Mention Sciences

Photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes : synthèse d'alcoxyamines photosensibles, études mécanistiques et applications

Directeur de thèse : Dr. Didier Gigmes

Encadrants : Dr. Yohann Guillaneuf et Dr. Jean-Louis Clément

Devant un jury composé de :

Pr. Pierluigi STIPA, *Université d'Ancone (Italie)*	**Rapporteur**
Dr. Guillaume DELAITTRE, *Karlsruhe Institute of Technology (Allemagne)*	**Rapporteur**
Pr. Jacques LALEVEE, *Université de Haute-Alsace*	**Examinateur**
Dr. Jean-Luc COUTURIER, *Arkema*	**Examinateur**
Dr. Didier GIGMES, *Aix-Marseille Université*	**Directeur de thèse**
Dr Yohann GUILLANEUF, *Aix-Marseille Université*	**Examinateur**
Dr. Jean-Louis CLEMENT, *Aix-Marseille Université*	**Examinateur**

- Liste des abréviations -

3D: 3 dimensions

ε: coefficient d'extinction molaire

υ: constante de Charton

σ_{RS}: stabilisation du radicale alkyle selon l'échelle de Rüchardt

σ_U: constante de Hammett

AA: acrylic acid

Abu: acrylate de butyle

AcV: acétate de vinyle

a_H: constante de couplage à l'hydrogène

AFM: Atomic force microscopy

AIBN: azobisisobutyronitrile

AM: acrylate de méthyle

a_N: constante de couplage à l'azote

AN: acrylonitrile

ARGET: Activator ReGenerated by Electron Transfer

APTS: acide *para*toluène sulfonique

ATRA: Atom Transfer Radical Addition

ATRP: Atom Transfer Radical Polymerization

BAI: *bis*(alkylphenyl)iodonium hexafluorophosphate

BDE: Bond dissociation energy

BNB: 2,4,6-tri-*tert*-butylnitrosobenzene

BuA: Butylacrylate

$CDCl_3$: chloroforme deutéré

CHl a: chlorophylle a

CLiPP: Contact Liquid Photolitographic Polymerization

CMRP: Cobalt mediated radical polymerisation

CPDN: 2-Cyanoprop-2-yl-1-dithionaphthalate

Csc: Constante de piégeage de spin

CROPS: Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité

CTP: chain transfer polymerization

Cu: Cuivre

Đ Dispersité

DBTTC dibenzyl trithiocarbonate

DCM: dichlorométhane

DDMAT: S-1-dodecyl-S'-(R,R'-dimethyl-R''-acetic acid) trithiocarbonate

DiPF: diisopropyl fumarate

DFT: density functional theory

DMAAn: N,N-dimethylacrylamide

DMF: *N,N*-diméthylformamide

DP: degré de polymérisation

E605: Ebecryl 605

$\mathbf{E_{a,c}}$: énergie de la réaction de recombinaison

$\mathbf{E_{a,d}}$: l'énergie d'activation

EPR: Electron Paramagnetic Resonance

$\mathbf{E_S}$: constante de Fujita

ESCP: Enhanced Spin Capturing Polymerization

$\mathbf{Et_2O}$: diethyl ether

EtBP: ethylbromopropionate

EtOAc: acétate d'éthyle

EtOH: éthanol

g: facteur de Landé

GA: glycidyl acrylate

GPC: Chromatographie par perméation de gel

h: heure

HEA: hydroxyéthylacrylate

HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate

HPLC: high performance liquid chromatography

HR-MS: High resolution mass spectroscopy

IB: isobutene

IBVE: isobutyl vinyl ether

ICAR: Initiators for Continuous Activator Regeneration

ICR: Institut de Chimie Radiclaire

IS2M: Institut de Science des Matériaux de Mulhouse

K: constante de vitesse d'équilibre (M^{-1})

$\boldsymbol{k_{ad}}$: constante de vitesse d'addition ($M^{-1}.s^{-1}$)

$\boldsymbol{k_c}$: constante de vitesse de recombinaison ($M^{-1}.s^{-1}$)

$\boldsymbol{k_d}$: constante de vitesse de dissociation (s^{-1})

$\boldsymbol{k_{frag}}$: constante de vitesse de fragmentation

$\boldsymbol{k_p}$: constante de vitesse de propagation ($M^{-1}.s^{-1}$)

k_t: constante de vitesse de terminaison ($M^{-1}.s^{-1}$)

LED: light-emitting diode

MA methylacrylate

MAn: maleic anhydride

Me_6tren: tris(2-(diméthylamino)-éthyl)amine

MeCN: acétonitrile

MMA: methylmethacrylate

M_n: masse moléculaire moyenne en nombre

M_w: masse moléculaire moyenne en poids

NIPA: *N*-isopropylacrylamide

NIPAAm: *N*-isopropylacrylamide

NMRC: nitrone-mediated radical coupling

NMP: nitroxyde mediated polymerization

NMP2: Nitroxyde mediated photopolymerization

NMR: Nuclear magnetic resonance

OEGMA: oligoethylene glycol methyl ether methacrylate

PA: Photoamorceur

PAcV: Poly(acrylate de vinyle)

PBN: N-tert-Butyl-α-phenylnitrone

PDI: polydispersity

PDMA: Poly(*N,N*-dimethylacrylamide)

PEPDTA: 1-Phenylethylphenyldithioacetate

PEGDMA: poly(ethylene glycol) dimethacrylate

PEGMA: poly(ethylene glycol) monomethyl ether methacylate

PETA: pentaerythritol triacrylate

PGDA: Polyethylene Glycol diacrylate

PET: Photoinduced electron transfer

PMA: poly(methylacrylate)

PMDETA: N,N,N′,N″,N″-pentaméthyldiéthylènetriamine

PHT: 10-phénylphénothiazine

PRC: polymérisation radicalaire contrôlée

P2RC: photopolymérisation radicalaire contrôlée

PS: polystyrene

PS: photosensibilisateur

PMMA: Poly methylmethacrylate

PtBuMA: Poly(*tert*-butylmethacrylate)

PTHF: Poly(tetrahydrofuran)

PVC: polychlorure de vinyle

RAFT: Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer

RPE: Résonance paramagnétique électronique

RMN: résonance magnétique nucléaire

RT: room temperature

SEC: size exclusion chromatography

SG1: *N*-*tert*-butyl-*N*-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy

St: styrène

T: Température

$t_{1/2}$: temps de demi-vie

TA: température ambiante

***t*BuS**: (4-tert-butylphényl)diphénylsulfonium

TDDFT: time-dependent density functional theory

TEM: Transmission Electron Microscopy

TEMPO: 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyde

TERP: Organotellurium mediated Living Radical Polymerization

TFA: trifluoroacétique acide

THF: tetrahydrofurane

TIPNO: 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azaoxyhexyle

TMPTA: Trimethylolpropane triacrylate

TPMA: tris(2-pyridylméthyl)amine

TPMA*: tris((4-méthoxy-3,5-diméthylpyridin-2-yl)- méthyl)amine

TPO: oxyde de diphénylphosphine

UV: Ultra violet

VA-086: (2,2'-azobis[2-methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)propionamide]

Vac: Vinyl acetate

VCl: vinyl chloride

Vis: visible

- Table des matières -

Introduction générale 1

Chapitre I. Etat de l'art 5

I. Intérêt de la photopolymérisation radicalaire contrôlée..... 8

II. Historique de la Photopolymérisation radicalaire contrôlée: les photoiniferters..... 12

II. 1. Concept..... 12

II. 2. Structures des photoiniferters..... 13

II. 3. Etude mécanistique de la photopolymérisation par les photoiniferters 17

II. 4. Photopolymérisation 19

II. 5. Limitations des photoiniterfers 32

III. Récents développements de la photopolymerisation radicalaire contrôlée..... 35

III. 1. La photopolymérisation radicalaire par transfert d'atome..... 35

III. 2. Photo-RAFT 44

III. 3. Photopolymérisation par transfert dégénératif de l'iode 55

III. 4. Photo-TERP 57

III. 5. Photopolymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt..... 58

IV. La photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes..... ...61

V. Conclusion..... 66

VI. Bibliographie 68

Chapitre II. Alcoxyamines photosensibles à base du chromophore benzophénone 83

I. Introduction..... 86

II. Le chromophore benzophénone, pourquoi ?..... 86

II. 1. Choix du chromophore 86

II. 2. Photochimie de la benzophénone..... 87

II. 3. Mécanisme de photoamorçage en présence de la benzophénone 88

III. Développement de la NMP2 90
IV. Objectifs 95
V. Synthèse des alcoxyamines 96
V. 1. Rappel bibliographique : Synthèse des nitroxydes et des alcoxyamines 96
V. 2. Nitroxydes et alcoxyamines ciblées 104
V. 3. Synthèse des nitroxydes **NO1'** et **NO2'** 105
V. 4. Déprotection des nitroxydes 107
V. 5. Synthèse des alcoxyamines 108
VI. Etude physico-chimique des alcoxyamines 109
VI. 1. Rappel bibliographique : Relation structure réactivité 109
VI. 2. Paramètres physico-chimiques des alcoxyamines cibles 115
VI. 3. Etude Physico-chimique sous irradiation des alcoxyamines 118
VII. Photopolymérisation en solution 130
VII. 1. Photopolymérisation de l'acrylate de butyle 130
VII. 2. Photopolymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène 131
VIII. Photopolymérisation de surface: Microstructuration 132
VIII. 1. Microstructuration 133
VIII. 2. Fabrication de motifs par écriture laser 135
IX. Conclusion 137
X. Bibliographie 139

Chapitre III. Alcoxyamines à base de chromophores polycycliques 153

I. Choix du chromophore 156
II. Synthèses des alcoxyamines 158
II. 1. Synthèse des nitrones N3, N4 et N5 159
II. 2. Synthèse des nitroxydes NO3, NO4 et NO5 160
II. 3. Synthèse des alcoxyamines ALC16, ALC17, ALC18, ALC19, ALC20 et ALC21 160
II. 4. Synthèse des alcoxyamines ALC22, ALC23 et ALC24 161
III. Etude physico-chimique 162
III. 1. Absorption UV-Visible des alcoxyamines 162
III. 2. Photodissociation des alcoxyamines 162

IV. Photopolymérisation 172
IV. 1. Photopolymérisation sous irradiation UV 172
IV. 2. Photopolymérisation sous irradiation de la lumière visible 174
IV. 3. Conclusion 175
V. Modification de la structure du nitroxyde 176
V. 2. Synthèse des alcoxyamines 176
V. 3. Etudes physico-chimiques 178
V. 4. Photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle 183
V. 5. Conclusion sur la photoreactivite des alcoxyamines 184
VI. Conclusion 186
VII. Bibliographie 187

Chapitre IV. Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP) 189

I. Introduction 192
I. 1. Concept 192
I. 2. Ingénierie macromoléculaire 197
II. Synthèse des nitrones 200
II. 1. Nitrones utilisées 200
II. 2. Synthèse des nitrones N3, N4, N5 et N9 201
III. Etude cinétique: calcul des constantes de piégeage C_{SC} 202
IV. Réaction d'ESCP 206
IV. 1. Synthèse des polystyrènes 206
IV. 2. Analyse des polystyrènes obtenus 207
IV. 3. Absorbance des PS formés par ESCP 207
IV. 4. Réactivité RPE 208
V. Dissociation thermique et photochimique 210
V. 1. Conditions opératoires 210
V. 2. Dissociation des différents polystyrènes 210
VI. Synthèse de copolymères à blocs par NMP2 213
VI. 1. Réamorçage du polystyrène PS3 214
VI. 2. Réamorçage du polystyrène PS4 216

VI. 3. Réamorçage du polystyrène PS5 217
VI. 4. Réamorçage dans un microréacteur 219
VI. 5. Compréhension du réamorçage 220
VII. Conclusion 222
VIII. Bibliographie 224

Conclusion générale 227

Chapitre V. Partie expérimentale 231
I. Analytical measurements 234
II. Synthesis 240
II. 1. related to chapter II 240
II. 1. 1. Chromophore benzophenone in position 4 240
II. 1. 2. Chromophore benzophénone in position 3 249
II. 2. Related to chapter III 255
II. 2. 1. Chromophore naphthalene in position 2 255
II. 2. 2. Chromophore naphthalene in position 1 260
II. 2. 3. Chromophore pyrene in position 1 265
II. 2. 4. Chromophore naphthalene in position 2 with a CH2 spacer 270
II. 3. Related to chapter IV 276
III. Polymerization 277
III. 1. Conversion 277
III. 2. Related to chapter II 278
III. 3. Related to chapter III 278
III. 4. Related to chapter IV 279
III. 4. 1. ESCP reaction at 60°C 279
III. 4. 2. Quenching reaction 280
III. 4. 3. NMP reaction 280
IV. Bibliographie 281

- Introduction générale -

Les matériaux plastiques occupent une place de plus en plus importante dans notre vie de tous les jours. On les retrouve partout dans notre quotidien que ce soit dans les emballages, la construction, la médecine, l'électronique ou encore l'automobile. L'engouement pour les plastiques est lié aux nombreux avantages qu'ils possèdent (peu cher, isolant, léger, recyclable, résistant, facile à mettre en forme, propriétés mécaniques variées).

Longtemps réservés aux produits de grande consommation, on constate désormais l'utilisation des plastiques dans des secteurs à haute valeur ajoutée tels que l'électronique et la santé. Afin de répondre au cahier des charges très exigeant dans ces domaines, il est nécessaire de préparer des polymères avec des propriétés exceptionnelles. Depuis un peu plus de vingt ans, les progrès en ingénierie macromoléculaire ont révolutionné le domaine des polymères. En effet, le développement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée et de la chimie « click » permet aujourd'hui d'envisager l'élaboration d'une large gamme d'architectures macromoléculaires avec des compositions et des fonctionnalités parfaitement contrôlées.

Ainsi, grâce à la maîtrise de ces paramètres, la modulation des propriétés macroscopiques d'un polymère n'a jamais été aussi aisée. Toutefois, afin d'améliorer encore les propriétés des matériaux, de nombreuses recherches portent sur l'utilisation de différentes méthodologies pour assurer le contrôle d'une réaction de polymérisation. En polymérisation radicalaire contrôlée, on peut citer par exemple l'utilisation de procédés thermiques, mécaniques ou encore photochimiques plus connues sous le nom de photopolymérisation.

En plus d'être respectueuse de l'environnement en nécessitant moins d'énergie qu'un procédé thermique et en n'émettant pas de composés organiques volatiles, la photopolymérisation possède les avantages d'être rapide (quelques secondes à quelques minutes) et d'offrir la possibilité d'obtenir une résolution spatiale. Toutefois, l'absence de contrôle et de caractère vivant des réactions de photopolymérisation limite encore le développement de cette technique.

Ainsi, ces dernières années le développement de techniques de photopolymérisation radicalaire contrôlée connaît un essor fulgurant avec notamment le développement de la photo-ATRP, de la photo-RAFT ou encore de la photo-NMP.

Dans ce contexte l'équipe de Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) en collaboration avec l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), expertes dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP), a réussi pour la première fois à démontrer une polymérisation NMP2 (Nitroxide Mediated PhotoPolymerization) efficace. Leur approche a consisté à préparer des nitroxydes photosensibles fonctionnalisés par des chromophores pour le contrôle de la polymérisation sous irradiation lumineuse. Il faut cependant préciser que le contrôle était seulement partiel (dispersité > 2) et les mécanismes mis en jeu lors du processus n'ont pas été totalement élucidés (réactions secondaires, espèces actives, transfert d'énergie).

C'est précisément dans cet axe de recherche que s'inscrit mon sujet de thèse dont les objectifs principaux consistent à:

- préparer de nouvelles alcoxyamines photosensibles pour un contrôle de la NMP2. Une attention particulière sera portée à la compréhension du mécanisme régissant le procédé et l'établissement de corrélations structure/réactivité,

- Evaluer les photoamorceurs-contrôleurs en NMP2 et plus particulièrement pour le design de motifs structurés de polymères sur surface,

- explorer de nouvelles approches pour effectuer un contrôle des architectures polymères avec notamment la technique de l'ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization) sous activation photochimique.

Ce travail de thèse est le résultat d'un projet collaboratif entre quatre équipes de recherche financé par l'agence nationale pour la recherche:

- L'équipe de Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) de l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR) (Dr. D. Gigmes)

- L'équipe de Chimie théorique de l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR) (Pr. D. Siri)

- L'équipe Chimie radicalaire des matériaux de l'institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) (Pr. J. Lalevée)

- L'équipe Photon de l'institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) (Dr. O.Soppera).

Le manuscrit est composé de cinq chapitres décrits brièvement ci-dessous:

Le premier chapitre constitue l'étude bibliographique et s'attache principalement à la description des différentes techniques de photopolymérisation radicalaire contrôlée développées depuis une vingtaine d'année. Une attention particulière sera apportée à la description des dernières techniques développées et aux premiers travaux concernant la photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP2).

Le second chapitre consiste en la préparation de nouvelles alcoxyamines photosensibles basées sur la structure du nitroxyde TIPNO fonctionnalisées par le chromophore benzophénone. Ces alcoxyamines seront fonctionnalisées par différents fragments alkyle mimant les extrémités de chaînes des polymères. Par ailleurs, leur comportement sous irradiation lumineuse et en photopolymérisation radicalaire contrôlée sera décrit. Une attention particulière sera portée à l'étude physico-chimique de la dissociation des alcoxyamines afin de dresser de possibles relations structure-réactivité. Des expériences de modification de surface seront effectuées pour évaluer la performance des alcoxyamines préparées et montrer le caractère vivant des chaînes de polymères préparées au préalable.

Le troisième chapitre s'intéresse au développement de nouvelles alcoxyamines fonctionnalisées par des chromophores (pyrène et naphtalène) possédant un comportant photochimique différent comparé à celui de la benzophénone.

En effet, le chromophore benzophénone peut engendrer des réactions secondaires qu'il est préférable d'éviter pour assurer un contrôle de la polymérisation. Une étude physico-chimique ainsi que des essais de photopolymérisation seront effectués à partir de ces nouvelles alcoxyamines.

Le quatrième chapitre est focalisé sur le développement sous irradiation de l'ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization) que l'on pourrait traduire par « polymérisation par piégeage de spin ». Cette technique permet de s'affranchir de la synthèse d'alcoxyamines souvent longue par l'utilisation de nitrones, plus simples à obtenir. Le but de ce travail a été de développer des nitrones photosensibles et de les utiliser dans des réactions de réamorçage par NMP2.

Le dernier chapitre décrit tous les modes opératoires de synthèse relatifs aux trois chapitres précédents, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées.

Chapitre I

Etat de l’art

Sommaire

I. Intérêt de la photopolymérisation radicalaire contrôlée 8
II. Historique de la photopolymérisation radicalaire contrôlée: les photoiniferters 12
II. 1. Concept 12
II. 2. Structures des photoiniferters 13
II. 3. Etude mécanistique de la photopolymérisation par les photoiniferters 17
II. 4. Photopolymérisation 19
II. 5. Limitations des photoiniterfers 32
III. Récents développements de la photopolymerisation radicalaire contrôlée 35
III. 1. La photopolymérisation radicalaire par transfert d'atome 35
III. 2. Photo-RAFT 44
III. 3. Photopolymérisation par transfert dégénératif de l'iode 55
III. 4. Photo-TERP 57
III. 5. Photopolymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt 58
IV. La photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes 61
V. Conclusion 66
VI. Bibliographie 68

I. INTERET DE LA PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE

Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée permettent de combiner les avantages de la polymérisation radicalaire et de la polymérisation vivante. Ces techniques donnent accès dans des conditions expérimentales faciles à mettre en œuvre à des architectures macromoléculaires bien définies, avec un contrôle sur la masse molaire, la fonctionnalité des extrémités de chaînes et la possibilité de synthétiser une multitude de copolymères (Figure I. 1). Le terme de polymérisation radicalaire vivante a été utilisé pour la première fois par Otsu en 1982 [1].

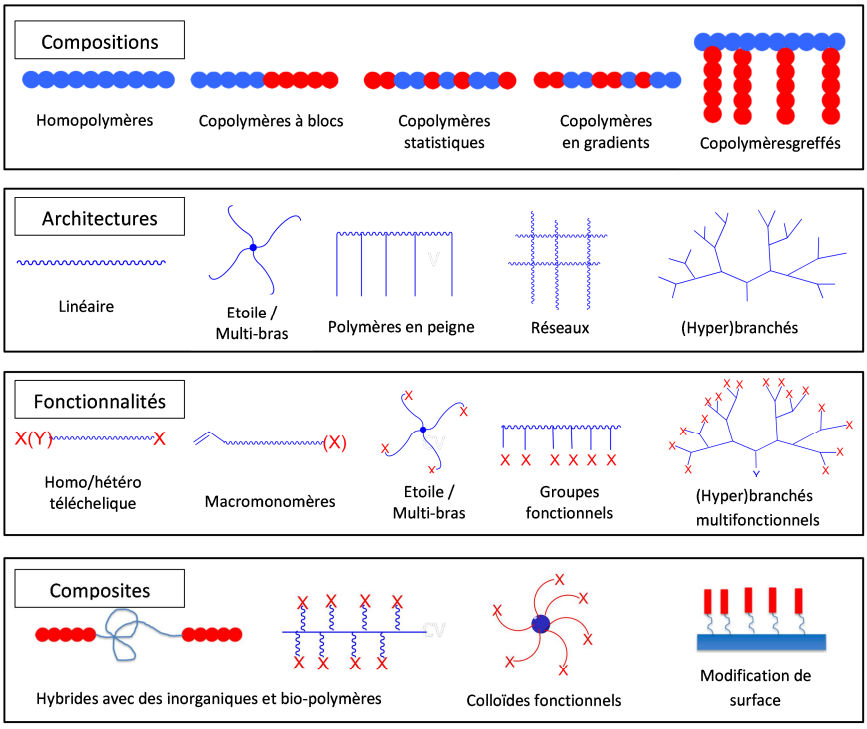


Figure I. 1. Structures obtenues par polymérisation radicalaire contrôlée (adaptée de [2])

Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée repose sur l'équilibre d'activation/désactivation entre les chaînes dormantes et les chaînes en croissance. Cet équilibre diminue fortement l'impact des réactions de terminaison et de transfert irréversible sur le polymère. De plus, les extrémités de chaînes du polymère, sous leur forme dormante, restent réactivables à tout moment de la polymérisation. Afin qu'une polymérisation radicalaire soit contrôlée, les critères suivants doivent être respectés:

- une évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion. Le degré de polymérisation expérimental doit être proche de la valeur théorique.

- une distribution des masses molaires étroites. Afin d'obtenir une faible dispersité, il est nécessaire que la vitesse d'amorçage soit au moins aussi rapide que la vitesse de propagation, et que les réactions de transfert de chaîne et de terminaison soient négligeables.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet aujourd'hui de créer des matériaux d'une grande variété en architecture, en composition ou en fonctionnalité. Afin de repousser encore plus loin les limites de ces techniques, de nombreuses recherches portent sur l'utilisation de différentes méthodologies et divers procédés pour assurer le contrôle d'une polymérisation radicalaire. Dans ce contexte, récemment, Hawker a rapporté dans une revue de nombreux travaux relatant le potentiel considérable d'un contrôle temporel et/ou spatial par l'utilisation de divers modes d'activation [3]. Un contrôle est dit spatial lorsque la polymérisation a lieu dans des zones prédéfinies et il est dit temporel lorsque la polymérisation peut être déclenchée à un instant précis et interrompue à tout moment.

Le contrôle temporel et spatial d'une polymérisation peut par exemple être trouvé dans la nature dans le cas de protéines ou d'acides nucléiques. Parmi ces stimuli, le contrôle allostérique a été appliqué pour la première fois par Mirkin [4] en 2010, lors de la polymérisation catalytique par le salen-aluminium de ε-caprolactone. L'auteur a montré que lorsque que le catalyseur est dans sa forme ouverte un contrôle efficace de la polymérisation s'opérait, alors que dans sa forme fermée, il est inactif et aucune évolution de la conversion n'est observée.

En plus, du contrôle allostérique, la polymérisation peut être contrôlée par des systèmes électrochimiques. Gibson et Long ont rapporté en 2006 [5], la polymérisation contrôlée du *rac*-lactide par un complexe de Titane-salen où le ligand est conjugué symétriquement à deux groupements ferrocène. Le ferrocène joue le rôle d'interrupteur redox car il s'agit d'une espèce redox réversible. Par l'addition d'un sel d'argent, la conversion se trouve très ralentie, pour la reprendre, il suffit d'ajouter le réducteur Cp^*_2Fe.

De son côté, Matyjaszewski [6], [7] a rapporté le procédé basé sur la polymérisation radicalaire par transfert d'atome, qui repose sur l'oxydation réversible du cuivre catalytique Cu(I). L'application d'un courant à la cathode réduit le Cu(II) en Cu(I) actif qui amorce la polymérisation. L'oxydation par courant à l'anode forme le Cu(II) inactif et stoppe le processus de polymérisation.

Ce procédé est très efficace et possède toutes les caractéristiques d'un système vivant: valeur des masses molaires proches de la théorie, dispersités faibles et réamorçage (Figure I. 2).

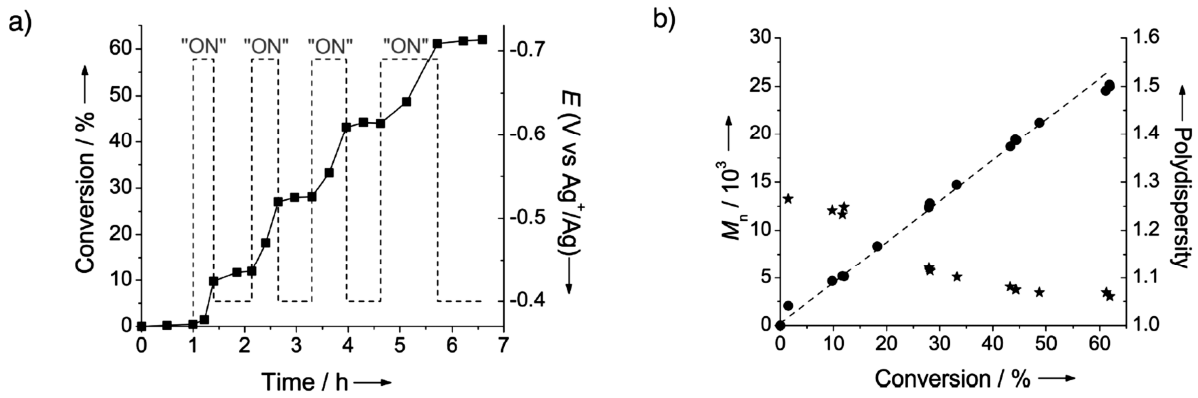


Figure I. 2.a) Contrôle temporel par interruption on/off, b) polymérisation vivante de l'acrylate de méthyle (adaptée de [6])

Un autre mode d'action particulièrement intéressant pour le contrôle de la polymérisation radicalaire est l'irradiation lumineuse. Ces dernières années, la photopolymérisation a connu un essor important pour ses avantages économiques et écologiques. Aujourd'hui, la photopolymérisation a trouvé des applications notamment dans les revêtements, les adhésifs, les encres, les guides d'ondes optiques et la microélectronique (Figure I. 3). En plus d'être respectueuse de l'environnement en nécessitant peu d'énergie et en n'émettant pas de composés organiques volatiles, la photopolymérisation possède les avantages d'être rapide (quelques secondes à quelques minutes) et de permettre une résolution spatiale. Toutefois, l'inconvénient de cette approche est lié à l'absence de contrôle des masses molaires et de caractère vivant des chaînes de polymère lors d'une réaction de photopolymérisation limitant encore le domaine d'application de cette technique.

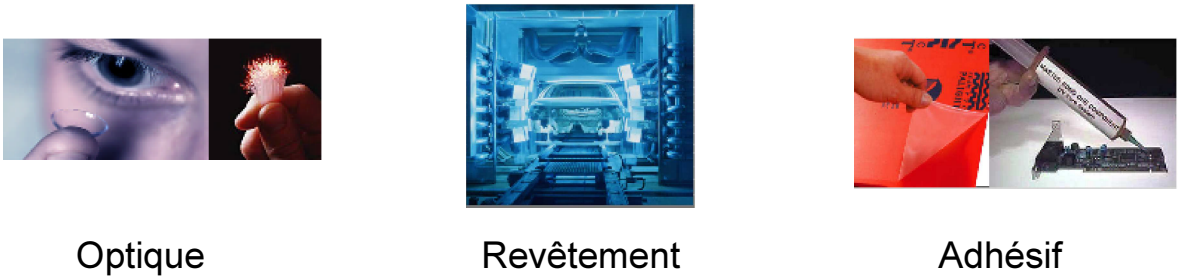


Figure I. 3. Différentes applications de la photopolymérisation radicalaire

Ainsi afin de surmonter ces inconvénients, depuis quelques années de nombreuses études sont consacrées au développement de techniques de polymérisation radicalaire contrôlée sous activation photochimique. Ainsi, ces approches permettent de combiner un contrôle temporel et spatial en vue d'élaborer des motifs polymères sur surface à façon. Par exemple, il est possible de lier de manière covalente plusieurs couches de polymères de nature différente et modifier en conséquence des propriétés de surface (Figure I. 4).

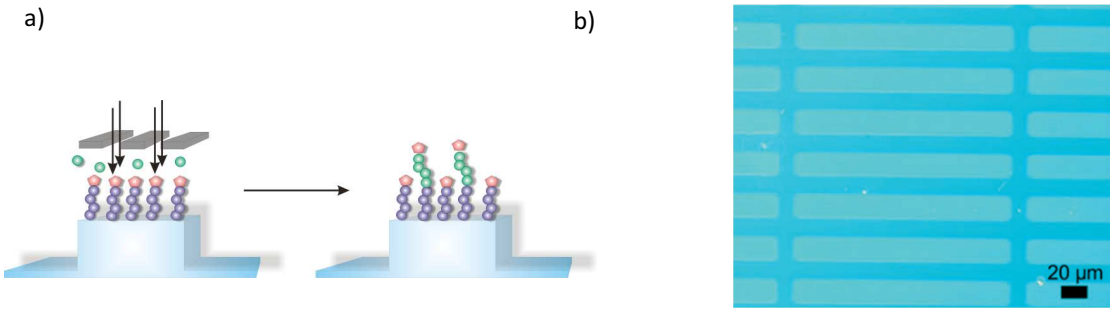


Figure I. 4.a) Principe de la préparation de motifs avec des polymères liés de manière covalente sous irradiation lumineuse, b) Image d'un motif obtenu sous irradiation de la lumière visible (adaptée de [8])

La suite de ce document résume les principales avancées réalisées dans le domaine de la PRC photochimique depuis les travaux pionniers de Otsu jusqu'à nos jours.

II. HISTORIQUE DE LA PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE: LES PHOTOINIFERTERS

II. 1. CONCEPT

Au début des années 1980, Otsu a décrit une nouvelle approche de polymérisation radicalaire vivante par l'utilisation d'une classe d'amorceurs appelés photoiniferters [1], [9]–[11]. Le terme iniferter provient de la fusion des mots « INItiators, transFER agent et TERminator ». Plus concrètement sous irradiation lumineuse, un iniferter amorce, termine et agit comme un agent de transfert lors d'une réaction de polymérisation. Ces travaux sont basés sur la photodissociation réversible d'un dithiocarbamate d'alkyle formant un radical alkyle amorceur et un radical contrôleur stable dithiocarbamyle.

Ce concept a été utilisé avec succès pour la photopolymérisation radicalaire contrôlée du MMA et du styrène en présence de *N,N*-diéthyldithiocarbamate de benzyle (**DC1**). Le mécanisme proposé par Otsu pour expliquer le contrôle de la polymérisation du styrène en présence de **DC1** est présenté sur la figure I. 5.

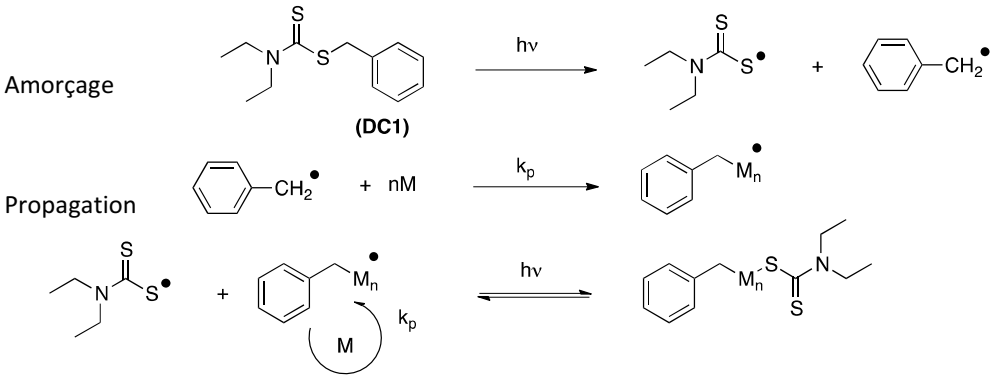


Figure I. 5. Mécanisme proposé par Otsu

Depuis ces travaux, de nombreuses études ont consisté à préparer des iniferters toujours plus performants d'une part et à évaluer le potentiel de ces composés en ingénierie macromoléculaire d'autre part.

II. 2. STRUCTURES DES PHOTOINIFERTERS

- Familles de photoiniferters

Les iniferters sont divisés en deux grandes familles, les dérivés à base de disulfure et les dithiocarbamates d'alkyle (Figure I. 6).

Dérivé à base disulfure Dithiocarbamate d'alkyle

Figure I. 6. Structure des deux familles de photo-niferters – les dérivés à base de disulfure et les dithiocarbamates d'alkyle

Ces deux familles se dissocient de manière différente:

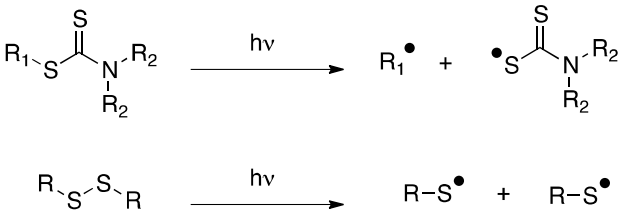
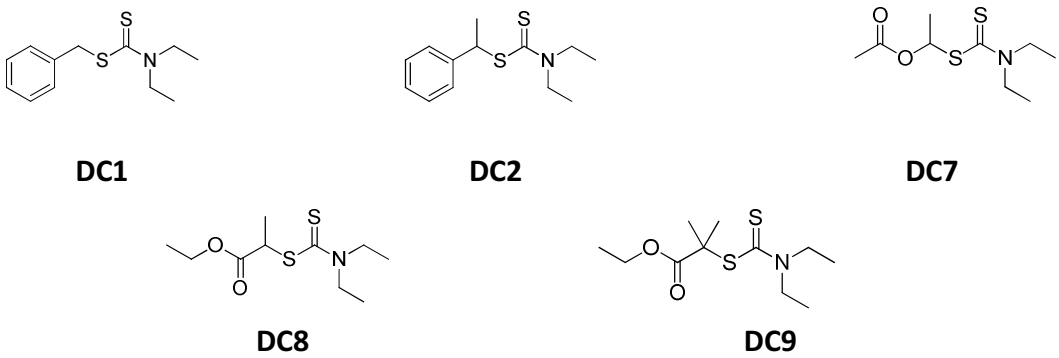


Figure I. 7. Dissociation des deux familles de photoiniferter

La famille de photoiniferters la plus utilisée est celle des dithiocarbamates. Le plus couramment utilisé en photopolymérisation est **DC1** qui est un dithiocarbamate monofonctionnel. De nombreux iniferters ont été préparés afin de mimer les extrémités de chaîne (Figure I. 8) de différents polymères (polystyrène, polyacrylate, polyméthacrylate).



DC1 **DC2** **DC7**

DC8 **DC9**

Figure I. 8. Photoiniferters de la famille des dithiocarbamates d'alkyle couramment utilisés

Une autre famille de photoiniferters couramment utilisée est celle des dérivés à base de disulfure (Figure I. 9).

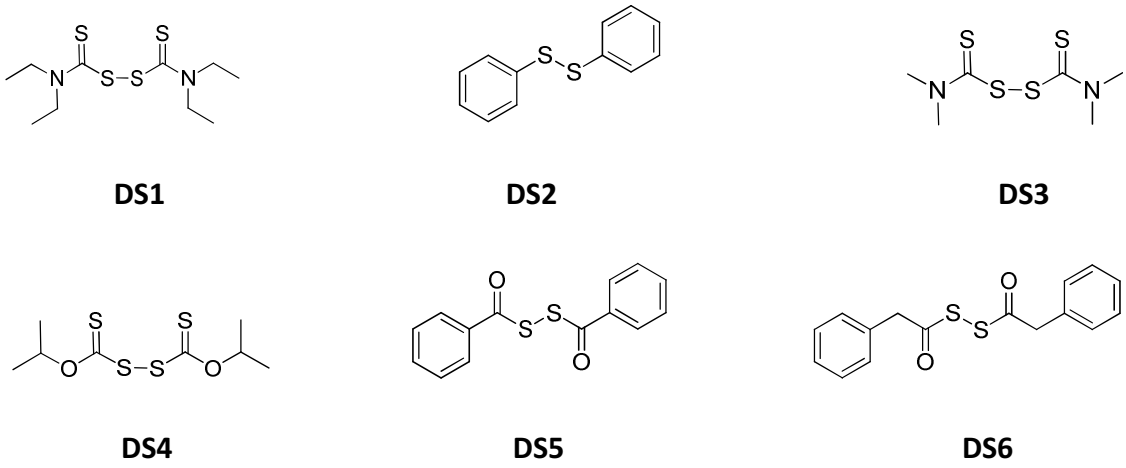


Figure I. 9. Photoiniferters de la famille des dérivés du disulfure

Cette famille possède certains désavantages par rapport aux dithiocarbamates d'alkyle, tels que l'incapacité à contrôler la réactivité du radical lors de l'étape de propagation ou encore la difficulté à préparer des copolymères à blocs de manière contrôlée. En effet, à l'issue de la photopolymérisation les deux dithiocarbamates positionnés en bout de chaîne sont généralement liés de manière irréversible (Figure I. 10).

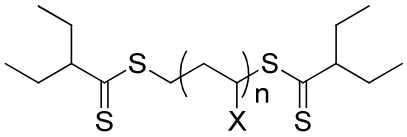


Figure I. 10. Exemple d'un polymère obtenu avec un iniferter de la famille des dérivés du disulfure

- Influence de la structure chimique des photoiniferters

Certaines équipes dont celle de Ishizu [12]–[14] ont cherché à modifier la structure du fragment alkyle qui compose un photoiniferter de type *N,N*-diéthyldithiocarbamate. Par calcul DFT, Ishizu a notamment cherché à diminuer la valeur de l'énergie d'activation de la liaison C-S du dithiocarbamate afin d'obtenir un système plus efficace.

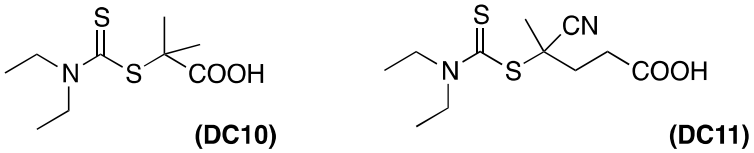


Figure I. 11. *N,N*-diéthyldithiocarbamate préparés par Ishizu

Par exemple, les calculs DFT ont permis de montrer que les dithiocarbamates **DC10** (148 kJ.mol^{-1}) et **DC11** (112 kJ.mol^{-1}) ont des énergies d'activation plus basses que **DC1** (160 kJ.mol^{-1}), soit respectivement, 12 kJ.mol^{-1} et 48 kJ.mol^{-1} de moins par rapport à **DC10**. Ainsi la dissociation homolytique de la liaison C-S devient plus facile pour **DC10** et **DC11** et par extension un meilleur contrôle de la photopolymérisation pourrait être obtenu. De manière intéressante, l'utilisation de ces iniferters a permis un contrôle de la polymérisation de monomères vinilyques hydrophiles tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) [12].

Plus récemment, de nouveaux photoiniferters plus efficaces ont été développés par l'équipe de Lalevée [15], [16]. En particulier, l'influence du fragment dithiocarbamate a été étudiée en comparant les résultats obtenus en présence de **DC12** et **DC15**. L'auteur a également modifié le fragment thiocarbonylthio (xanthate ou carbamate) avec **DC13** et **DC14** en conservant le même fragment alkyle (Figure I. 12).

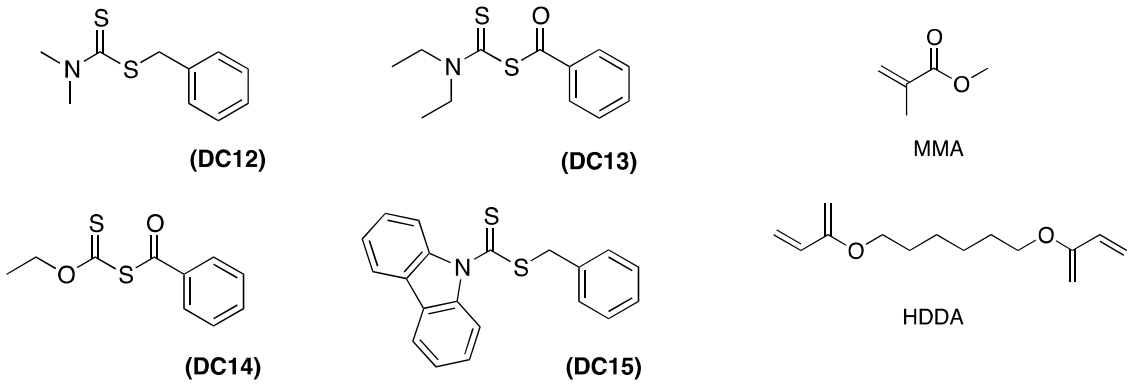


Figure I. 12. Photoiniferters et monomères utilisés par Lalevée

La figure I. 13 montre l'efficacité de ces photoiniferters lors de la polymérisation du MMA et du HDDA (1,6-Hexanediol diacrylate). La conversion du HDDA et du MMA en présence des différents photoiniferters est supérieure pour les photoiniferters **DC14** et **DC15**. En effet, une polymérisation quasi complète est atteinte en moins d'une minute (80% de conversion au bout de 40 secondes) contrairement à **DC1** où plusieurs heures sont nécessaires.

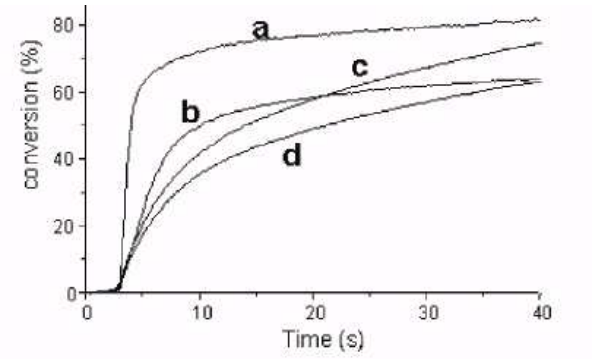


Figure I. 13. Photopolymérisation du HDDA en présence des photoiniferters a) DC14, b) DC13, c) DC15, d) DC12 (adaptée de [16])

A l'inverse, il semble que l'évolution de la conversion en fonction du temps lorsque **DC12** et **DC13** sont utilisés tend à stagner autour de 60%. De plus, si l'on compare **DC12** et **DC13** le groupement carbamate n'a aucune influence sur la conversion. Enfin, la présence de la cétone sur le groupement alkyle, jouant le rôle de chromophore, augmente la vitesse de polymérisation (Figure 1. 13)

Lors de la polymérisation du MMA (Figure I. 14) en présence de **DC15,** les dispersités sont plus étroites comparé aux essais conduits avec **DC12**, **DC13** et **DC14**. Des valeurs inférieures à 1.5 sont obtenues après 40% de conversion, alors que pour le photoiniferter **DC12** des valeurs proches de 2 sont obtenues après 40% de conversion.

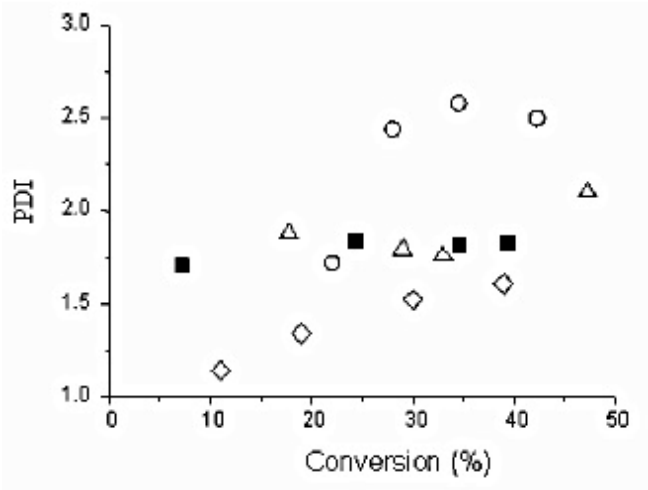


Figure I. 14. Effet des photoiniferters lors de la photopolymérisation du MMA sur la dispersité en fonction de la conversion (■) DC12, (Δ) DC13, (○) DC14, (◊) DC15 (adaptée de [16])

L'introduction du fragment carbazole améliore considérablement le mécanisme de contrôle de la photopolymérisation. Selon l'auteur, ce résultat s'explique par les deux raisons suivantes:

- Les espèces dormantes sont particulièrement photosensibles et mènent à une dissociation homolytique très efficace.
- Les réactions secondaires sont limitées.

Ainsi, l'efficacité de **DC15** ouvre de nouvelles possibilités pour la synthèse de nouvelles architectures sous irradiation lumineuse.

II. 3. ETUDE MECANISTIQUE DE LA PHOTOPOLYMERISATION PAR LES PHOTOINIFERTERS

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène lors de l'emploi de plusieurs dérivés du *N,N*-diéthyldithiocarbamate a été étudié par Otsu. L'origine de ce travail a été motivée par les travaux d'Okawara [17] qui a montré que les dithiocarbamates d'alkyle peuvent se dissocier photochimiquement selon deux voies principales. Concrètement, si le radical alkyle est stabilisé (n = 1), le clivage se produit au niveau de la liaison C-S, tandis que le clivage se produit au niveau de la liaison S-C(S) si le radical alkyle n'est pas stabilisé (n = 2) (Figure I. 15)

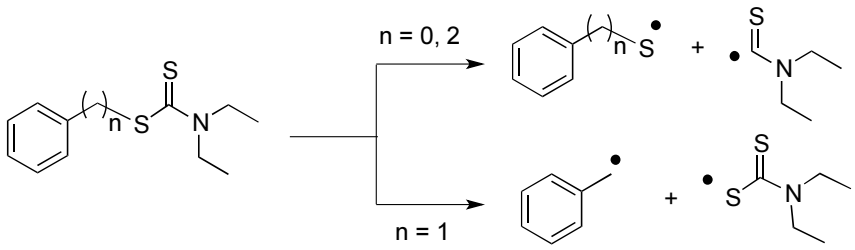


Figure I. 15. Possibles dissociations de la liaison C-S par Okawara (adaptée de [18])

Typiquement, Otsu a étudié la photopolymérisation du styrène en présence de trois dérivés de type *N,N*-diéthyldithiocarbamate d'alkyle **DC1**, **DC2** et **DC3** [18]. Les résultats ont montré que les masses molaires augmentent en fonction de la conversion pour les iniferters **DC1** et **DC2** tandis qu'elles restent constantes pour **DC3**.

Pour expliquer ces résultats, la dissociation de la liaison C-S de ces iniferters a été étudiée par la technique de spin-trapping associée à la RPE. Les résultats obtenus ont permis d'établir que celle-ci était différente pour **DC1**, **DC2** et **DC3**.

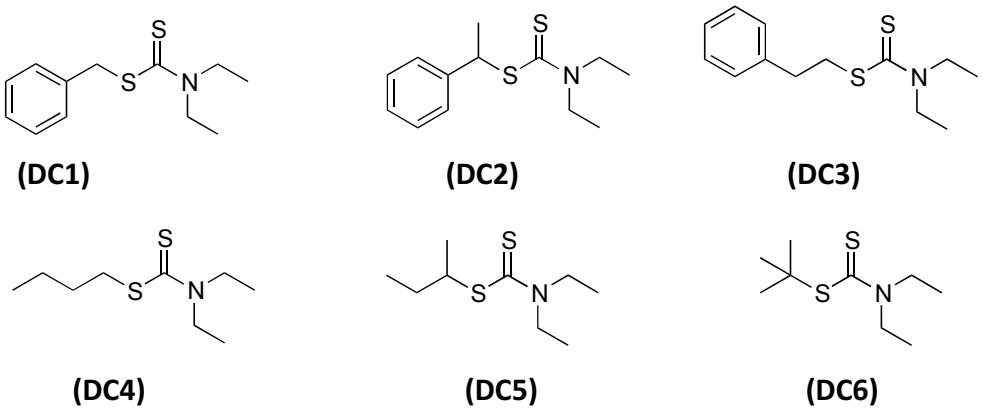


Figure I. 16. Photoiniferters utilisés par Otsu pour son étude mécanistique

Plus particulièrement, les constantes de couplage obtenues sur les adduits de spin montrent que **DC1** et **DC2** se dissocient selon le chemin réactionnel *a* c'est à dire un clivage au niveau de la liaison C-S tandis que **DC3** se dissocie selon la voie *b* soit une décomposition entre S-C(S). Ce résultat est en accord avec les travaux d'Okawara obtenus lors des études de la dissociation des dithiocarbamates d'alkyle. Typiquement, le mécanisme de décomposition est étroitement lié à l'effet de stabilisation du radical alkyle libéré (Figure I. 17).

Dans le même article Otsu a aussi montré que l'encombrement stérique avait un effet sur le mécanisme de dissociation. Pour un groupement de type benzylique ou encombré (**DC5** et **DC6**), le dithiocarbamate se dissocie en radicaux alkyle et dithiocarbamyle (chemin *a*) tandis que si le groupement alkyle est peu encombré (**DC4**), le dithiocarbamate se dissocie en radicaux thiocarbonyle et thiyle (chemin *b*). Cette étude montre que les dithiocarbamates encombrés, tels que **DC1**, agissent effectivement comme des iniferters induisant une polymérisation contrôlée du styrène. A l'inverse, les moins encombrés se dissocient au niveau de la liaison S-C(S) induisant une polymérisation non contrôlée.

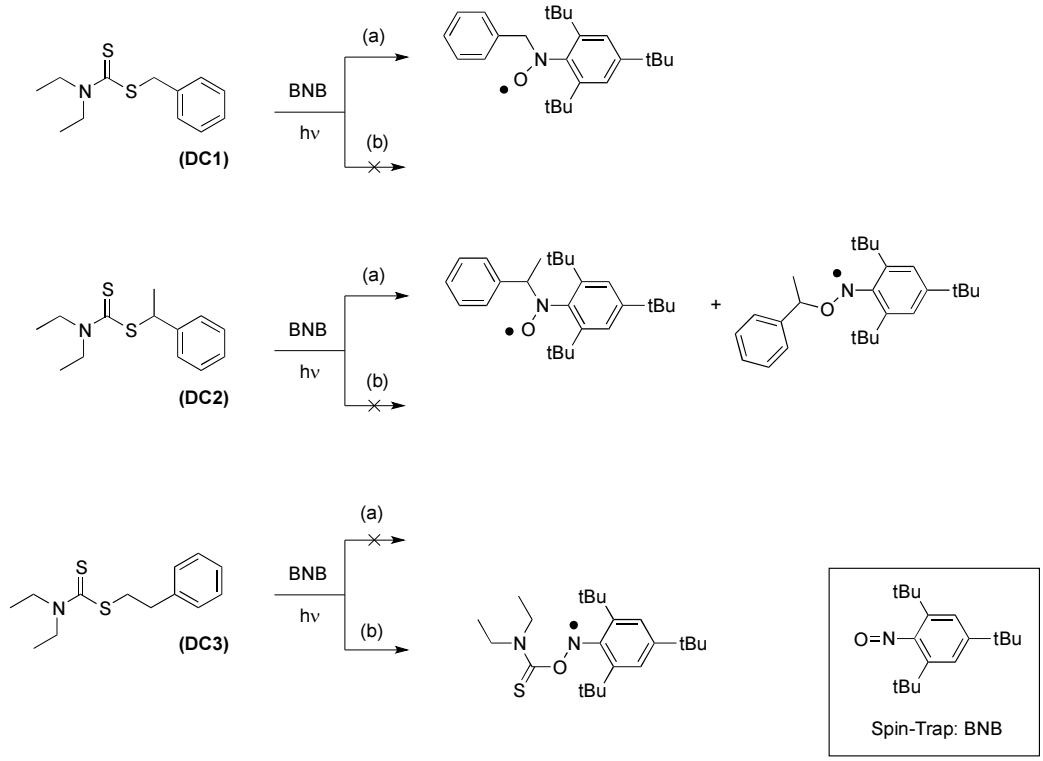


Figure I. 17. Radicaux formés par la réaction de spin-trapping pour chaque iniferter selon la voie *a* (DC1 et DC2) et selon la voie *b* (DC3) (adaptée de [18])

II. 4. PHOTOPOLYMERISATION

La photopolymérisation du styrène est possible avec la grande majorité des photoiniferters décrits dans la littérature [10], [11], [19], [20]. Dans chaque cas l'évolution des masses molaires (Figure I. 18) en fonction de la conversion est linéaire. Toutefois, selon le photoiniferter utilisé cette évolution est plus ou moins lente.

En effet, sur la figure I. 18, lorsque **DC8** est utilisé l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion est plus lente que celles obtenues avec **DC1**, **DC2**, **DC7**, **DC9** et **DS1**. En revanche lorsque le **DS1**, un disulfure, est utilisé l'évolution est la plus rapide.

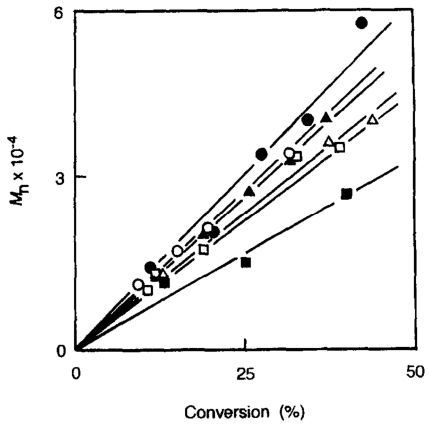


Figure I. 18. Evolution des masses molaires en fonction de la conversion pour la photopolymérisation du styrène en masse à 30°C avec (○) DC1 ; (□) DC2; (Δ) DC9 ; (●) DS1 ; (▲) DC7 ; (■) DC8 (adaptée de [19])

Otsu a également montré que plus le temps d'irradiation est long plus la dispersité est élevée indiquant une perte de contrôle. Au bout de 20 heures d'irradiation en utilisant le photoiniferter **DC1**, une dispersité de 2.9 est observée en fin de réaction.

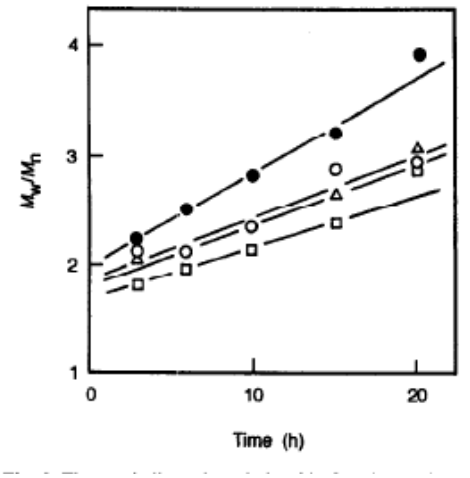


Figure I. 19. Evolution des dispersités en fonction du temps d'irradiation pour la photopolymérisation du styrène en masse à 30°C avec (○) DC1 ; (□) DC2; (Δ) DC9 ; (●) DS1 (adaptée de [19]).

L'évolution des dispersités (figure I. 19) lors de la photopolymérisation du styrène est différente pour chaque photoiniferter. Lorsque la photopolymérisation se déroule en présence de **DS1**, la valeur de la dispersité est proche de 3 après seulement 10 heures d'irradiation car ce composé joue le rôle d'un agent de transfert. A l'inverse, lorsque que le **DC1** est utilisé, la dispersité n'est que de 2 après le même temps d'irradiation.

La photopolymérisation en présence de photoiniferters est applicable pour une large gamme de monomères tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile ou encore le méthacrylonitrile.

A même photoiniferter (Figure I. 20), les masses molaires augmentent en fonction de la conversion pour les monomères méthacrylate de méthyle, styrène, acétate de vinyle, acrylonitrile et méthacrylonitrile tandis qu'elles diminuent pour l'acrylate de méthyle. La polymérisation demeure peu efficace pour cette famille de monomère. Ishizu a réussi à polymériser des monomères vinyliques hydrophobes et hydrophiles tels que le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) ou encore le *N*-isopropylacrylamide (NIPA) [14].

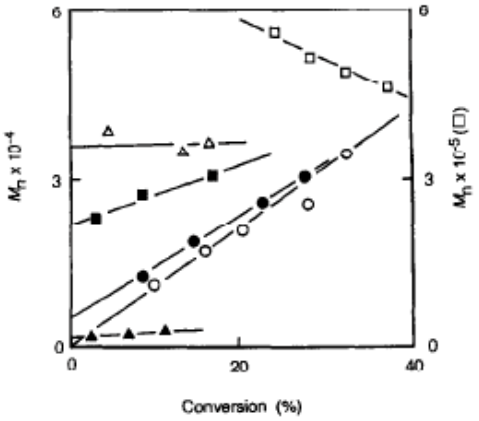


Figure I. 20. Evolution des masses molaires en fonction de la conversion pour la photopolymérisation en masse à 30°C avec DS1 pour les monomères (○) St ; (●) MMA ; (□) AM; (■) AcV ; (Δ) AN; (▲) MAN (adaptée de [19]).

Lors de l'utilisation de photoiniferters tels que le **DS1** ou le **DC1** la technique est peu efficace sur le contrôle de monomères acrylates. Toutefois, Otsu a réussi à remédier à ce défaut en utilisant un système iniferter à deux composants.

- Système à deux composants

Le système à deux composants consiste à combiner un iniferter et un agent de transfert portant le même groupement fonctionnel en utilisant par exemple le couple **DC1**/**DS1** [21], [22]. Lorsqu'une réaction de photopolymérisation se produit en présence de ces composés, les polymères seront formés soit par terminaison réversible soit par transfert de chaînes (Figure I. 21).

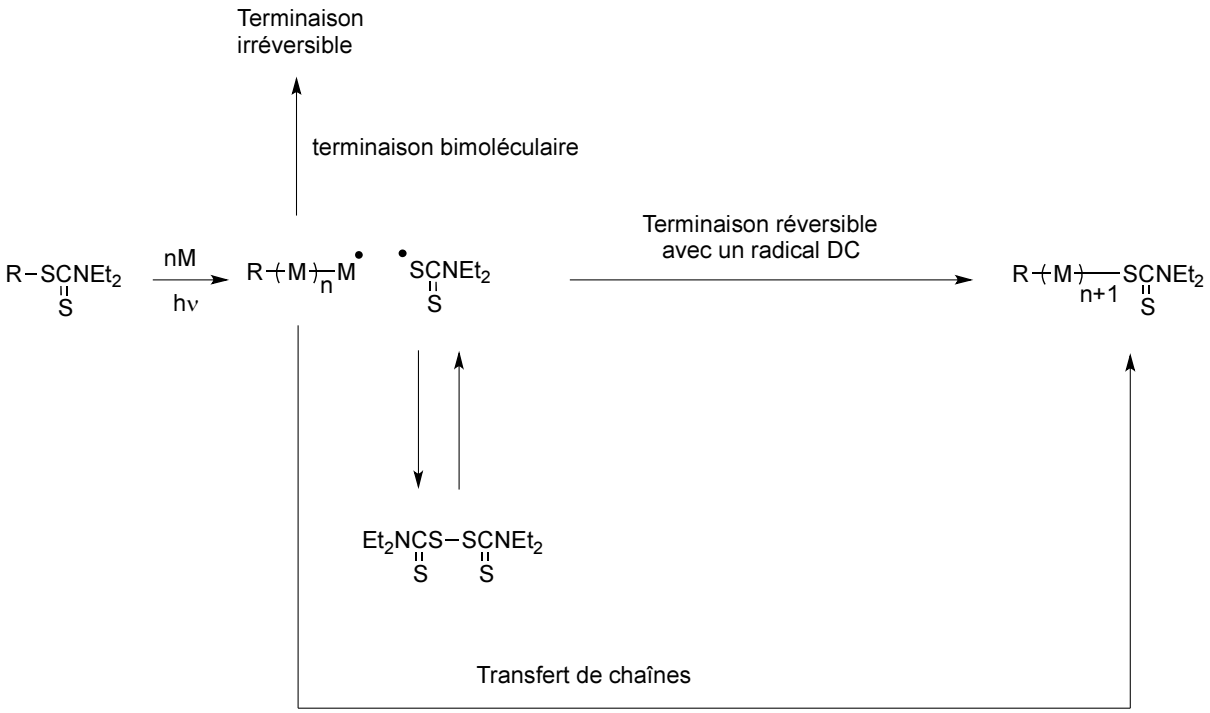


Figure I. 21. Mécanisme de la réaction avec le système de photoiniferter à deux composants (adaptée de [22])

Selon Otsu, le système à deux composants **DC1**/**DS1** conduit à un contrôle efficace grâce à l'excès de radicaux dithiocarbamyle générés au cours du processus de polymérisation. En effet, une augmentation de la masse molaire en fonction de la conversion est observée à différente concentration (Figure I. 22).

Ce système iniferter à deux composant **DC1**/**DS1** est une méthode efficace pour non seulement le contrôle des masses molaires de polymères, mais aussi la synthèse de copolymères à blocs. Otsu a également réussi à appliquer ce système au contrôle de la polymérisation de l'acétate de vinyle [19].

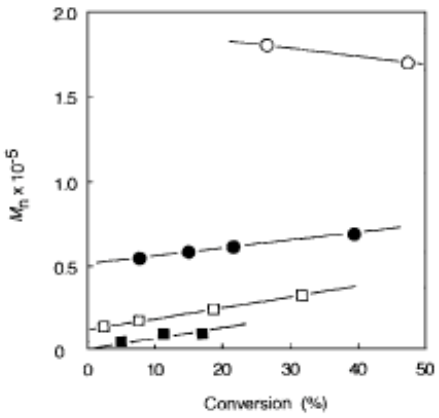


Figure I. 22. Evolution de la masse molaire en fonction de la conversion du polymère obtenu par la photopolymérisation en présence du système DC1/DS1 avec des concentrations en DS1 variant [DS1] = (○) 0 mol.L^{-1} ; (●) 1.10^{-3} mol.L^{-1}; (□) 5.10^{-3} mol.L^{-1}; (■) 1.10^{-2} mol.L^{-1} (adaptée de [19])

- Influence du ratio [monomère]/[iniferters] et de l'intensité d'irradiation sur l'efficacité et le contrôle.

Otsu a également réalisé des études sur l'influence du ratio [monomère]/[iniferters] sur l'efficacité du contrôle [19]. Lorsque la photopolymérisation du styrène est effectuée en masse en présence du photoiniferter **DC1**, avec un ratio de [styrène]/[DC1] de 1200, l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion est très rapide. A l'inverse lorsque ce ratio diminue à une valeur de 61, la valeur des masses molaires restent constantes. Les mêmes résultats sont obtenus dans un milieu dilué avec solvant. Selon l'auteur, il est primordial de trouver le ratio [monomère]/[photoiniferter] approprié afin que la photopolymérisation soit vivante (Figure I. 23).

Selon Lalevée, l'intensité de l'irradiation [23] influence aussi le contrôle de la photopolymérisation. La polymérisation sous une intensité lumineuse de 100 mW.cm^2 conduit à des dispersités qui ont tendance à être plus grandes. Une valeur de 1.9 est observée à 40% de conversion tandis que pour une intensité lumineuse de 20 mW.cm^2, la dispersité est de 1.8 à même conversion.

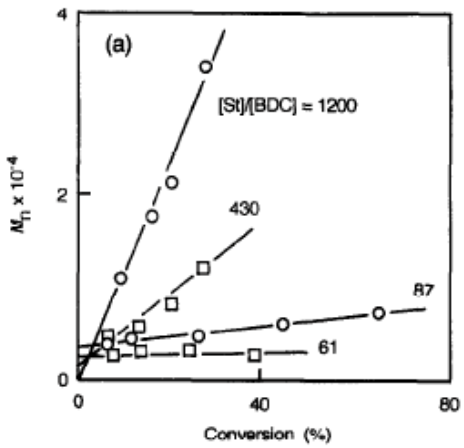


Figure I. 23. Evolution de la masse molaire en fonction de la conversion de la photopolymérisation du styrène avec DC1 à 30°C à des ratios de [monomère]/[photo-iniferter] variants (○) en masse ([styrène] = 8.7 mol.L^{-1} ; (□) dans le benzène ([styrène] = 4.3 mol.L^{-1} (adaptée de[19]).

- Application en ingénierie macromoléculaire

La versatilité et l'efficacité de la polymérisation par les photoiniferters permettent la préparation d'une grande variété d'architectures macromoléculaires. Il est possible de synthétiser par exemple des copolymères à blocs, des copolymères greffés, des copolymères multiblocs en choisissant le photoiniferter correspondant (Tableau I. 1). Il existe six différents types d'iniferters utilisés pour des applications en synthèse de polymères [24]: les iniferters monofonctionnels, les iniferters difonctionnels, les iniferters tétrafonctionnels, les iniferters polyfonctionnels, les iniferters monomères et les iniferters gel.

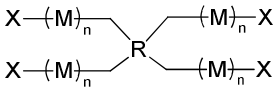
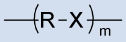
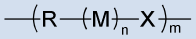
Iniferter	Structure et réaction			Application en synthèse de polymères
	Iniferter		Iniferter polymérique	
Iniferter monofonctionnel	R-X	→	R—(M)$_n$—X	Copolymère à bloc de type A-B, polymère fonctionnel en bout de chaîne
Iniferter difonctionnel	X-X	→	X—(M)$_n$—X	Polymère téléchélique de type AB- ou ABA-
	X-R-X	→	R—(M)$_n$—R—(M)$_n$—X	Polymère téléchélique de type ABA-
Iniferter tétrafonctionnel		→		Polymère en étoile, copolymère à blocs en étoile, polymère réticulé
Iniferter polyfonctionnel		→		Copolymère multiblocs
Iniferter monomère	C=C-R-X	→	—(C-C)$_n$(M)$_m$—	Polymère en peigne, copolymère greffé
		→	C=C-R—(M)$_l$—X	Macromonomère
Iniferter gel	Gel—R—X	→	Gel—R—(M)$_n$—X	Copolymère multiblocs

Tableau I. 1. Les différents types de photo-iniferters (adapté de [24])

Copolymère à bloc de type AB et BAB

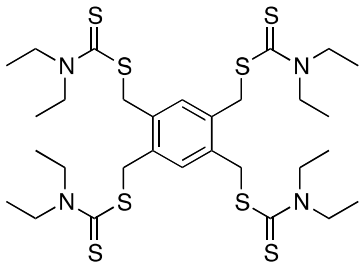
La synthèse de copolymères à blocs a été rapportée par Otsu dans les années 1980 en utilisant les photoiniferters **DC1** et **DC16** avec des rendements en copolymères allant jusqu'à 90% (à partir des polymères **DC1**-Poly(St) et **DC16**-Poly(St)) [25]. Un aperçu de l'ensemble de tous les copolymères à blocs synthétisés par Otsu est rassemblé dans le tableau I. 2.

Photoiniferter polymérique	Monomère M_2	Temps (h)	Fraction extraite		
			Iniferter intact	Homopolymère M_2	Copolymère à blocs
DC1-Poly(St)	MMA	7	7	15	78
DC16-Poly(St)	MMA	7	2	9	89
DC16-Poly(MMA)	St	10	14	23	62
DC16-[Poly(St)-*co*-Poly(MMA)]	VAc	8	5	13	82
DC16-[Poly(St)-*co*-Poly(MMA)]	AA	0.3	3	9	88
DC16-[Poly(St)-*co*- Poly(IB)]	MMA	3	15	19	66
DC16-[Poly(St)-*co*- Poly(VAc)]	MMA	3	14	3	83
DC16-[Poly(St)-*co*- Poly(VCl)]	MMA	3	9	12	79
DC1-Poly(St)	MAn/IBVE	6	0	42	58
DC16-Poly(St)	MAn/IBVE	6	0	31	69
DC1-[Poly(St)-*co*-Poly(DiPF)]	MAn/IBVE	4	8	29	63
DC16-[Poly(St)-*co*- Poly(DiPF)]	MAn/IBVE	4	6	24	70

Tableau I. 2. Copolymérisation à blocs avec des photoiniferters polymériques (adapté de [24], [25]**)**

Polymères étoiles

Il est possible de synthétiser des polymères en étoiles [26] à l'aide d'un photoiniferter tétrafonctionnel. Ainsi, des copolymères à blocs en étoiles de styrène et de MMA ont été obtenus.



DC18

Figure I. 24. Exemple d'un photoiniferter tétrafonctionnel DC18 utilisé par Otsu pour la photopolymérisation du MMA (adaptée de [26]**)**

Très récemment, Nakayama [27] a utilisé des polymères poly(*N*,*N*-diméthylaminopropylacrylamide) en étoiles préparés à partir de **DC20** pour améliorer la transfection de gènes.

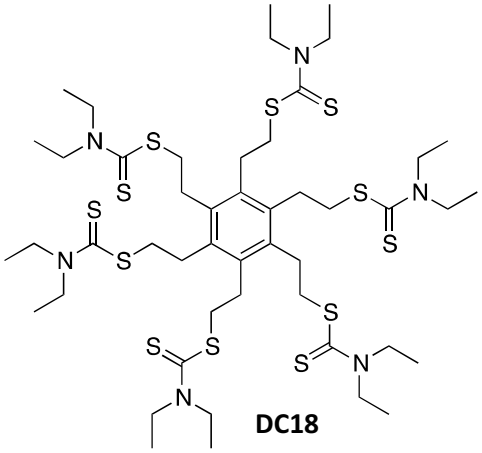


Figure I. 25. Photoiniferter héxafonctionnel hexakis (N,N-diethyldithiocarbamylmethyl) benzène DC19 utilisé par Nakayama (adaptée de [27])

Polymères (hyper)branchés

Des polymères hyperbranchés ont été synthétisés par Ishizu [28]–[30] en utilisant l'iniferter **DC20** (Figure I. 26).

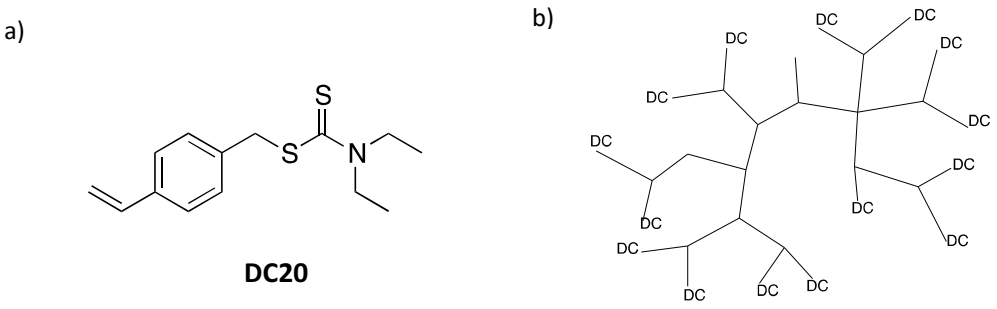


Figure I. 26.a) Inififerter DC20 utilisé par Ishizu pour la préparation de polymères hyperbranchés, b) Exemple d'un polymère hyperbranché

L'évolution des masses molaires en fonction de la conversion est en accord avec la théorie et des dispersités inférieures à 2 sont obtenues. Une autre étude a porté sur des polymères hyperbranchés de méthacrylate de méthyle [31].

Polymères greffés

Les polymères greffés représentent une classe de polymères avec de multiples applications pour accéder à ce type d'architecture par photopolymérisation. Otsu a montré la voie dans la fin des années 1980 [32] en utilisant un iniferter-monomère, le 4-vinylbenzyl *N,N*-diethyldithiocarbamate (**DC20**). La présence de la double liaison permet d'utiliser ce composé à la fois comme monomère et comme iniferter conduisant à l'obtention de macromonomères et de copolymères greffés dit en peigne (Figure I. 27 et figure I. 28).

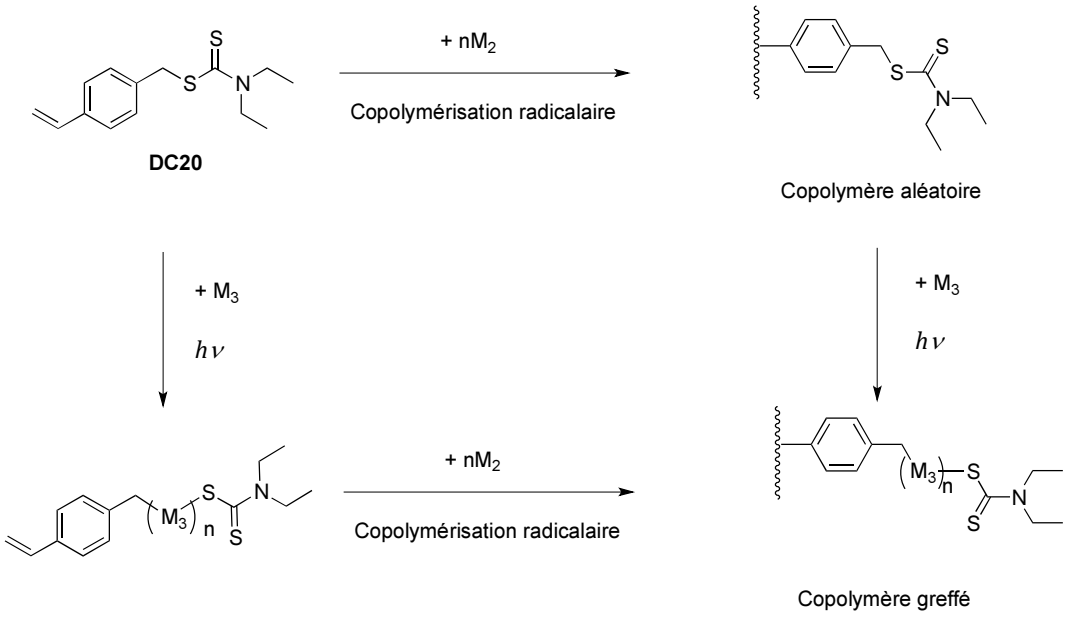


Figure I. 27. Réaction proposée par Otsu en 1986 pour la préparation de copolymère greffé (adaptée de [32])

Gromadski [33] a réussi à former un copolymère en peigne de polystyrène-poly(méthacrylate de *tert*-butyle) en combinant la polymérisation contrôlée par les nitroxydes et la polymérisation contrôlée par les photoiniferters avec des masses molaires en accord avec la théorie et des dispersités inférieures à 1.5.

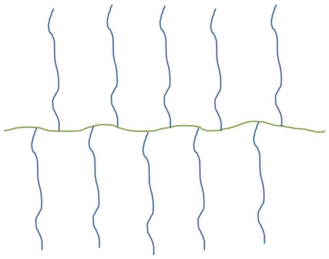


Figure I. 28. Exemple d'un polymère en peigne

Polymérisation sur surface

Plus récemment, Hadziioannou [34] et Matsuda [35]–[38] ont utilisé les iniferters pour effectuer des réactions de greffage de polymères sur surface avec un contrôle spatial (Figure I. 29) et un contrôle de l'épaisseur de la couche greffée. De plus, les auteurs ont préparé des copolymères à blocs greffés par irradiation UV.

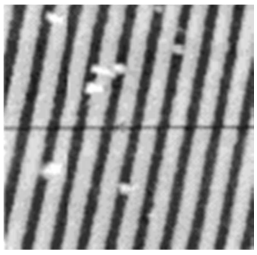


Figure I. 29. Image par microscope de force atomique du copolymère à blocs PS-PMMA greffé obtenu par Hadziioannou (adaptée de [34])

Une surface de polymères greffés avec un gradient d'épaisseur (60 et 100 µm) a été aussi obtenue. Selon les auteurs, cette méthode pourrait être utilisée pour la conception d'organes artificiels, de micromachines ou encore de microbiocapteurs (Figure I. 30).

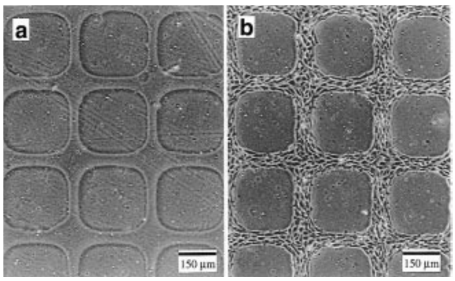


Figure I. 30.a) Motif composé d'un polymère de DMAAn greffé sur surface, b) Motif à deux dimensions pour la culture de cellules endothéliales (adaptée de [38])

De son côté, Bowman [39]–[41] a proposé une méthode ingénieuse de lithographie : la polymérisation photolithographique par contact liquide (CLiPP Contact Liquid Photolitographic Polymerization). Cette technique permet d'exploiter parfaitement la photopolymérisation contrôlée par les photoiniferters pour la fabrication de dispositifs à l'échelle du micromètre (Figure I. 31).

Etape 1: Un monomère remplit une cavité métallique. Le contrôle de la hauteur du dépôt et l'insertion d'un masque sont effectués.

Etape 2: Le monomère est irradié à 365 nm en contact avec un masque.

Etape 3: Le monomère n'ayant pas réagi est éliminé et les cavités obtenues, protégées par le masque, sont remplies par de la cire.

Les étapes 1 à 3 sont répétées pour chaque nouvelle couche.

Etape 4 : Le dispositif est enlevé de la cavité de polymérisation et la cire est éliminée par chauffage.

La figure montre la préparation d'une roue de char en répétant 5 fois le procédé. Après élimination de la cire, la roue tourne autour d'un axe

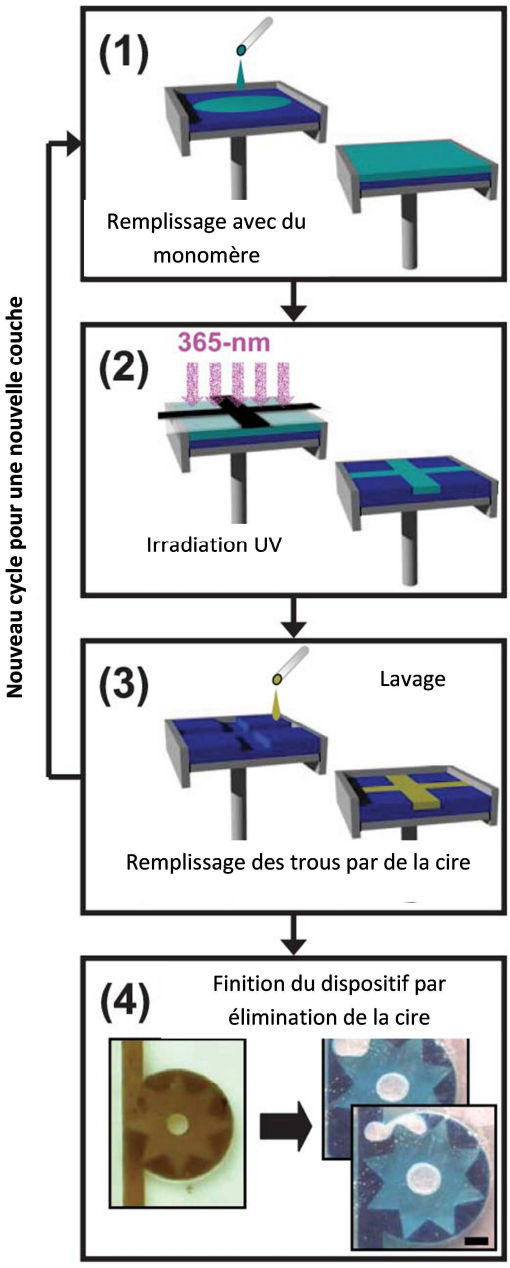


Figure I. 31. Principe de la modification de surface par microlitographie (CLiPP) (adaptée de [40])

Cette technique possède trois avantages majeurs :

- Le masque est en contact direct avec le monomère,
- l'élimination du monomère et de la cire se fait respectivement par un simple lavage et par chauffage,
- le procédé radicalaire vivant permet la création de multicouches covalentes de polymère. Des modifications des propriétés mécaniques sont possibles pour la fabrication de géométrie 3D.

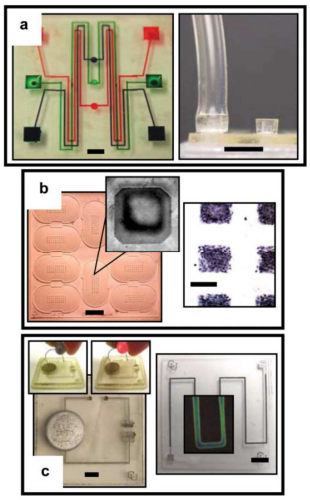


Figure I. 32. Images de matériels fabriqués par la technique CLiPP : a) exemples de composants pour la microfluidiques b) exemple de matériel biocompatible pour la culture cellulaire c) Exemple d'un circuit conducteur (adaptée de [40])

Peppas [42], [43] a quant à lui utilisé l'avantage de cette technique pour fabriquer des polymères de surface microstructurés à visée biomédicale en polymérisant dans un premier temps une couche d'un polymère hydrophile. Puis, dans un second temps, à partir de cette couche et d'un masque approprié, des parois verticales ont été réalisée à l'aide de la polymérisation d'un monomère hydrophobe. Ainsi, les puits formés correspondent à des zones préférentielles en forme de losange, particulièrement intéressante pour la croissance cellulaire sans contamination possible d'un puits à l'autre (Figure I. 33).

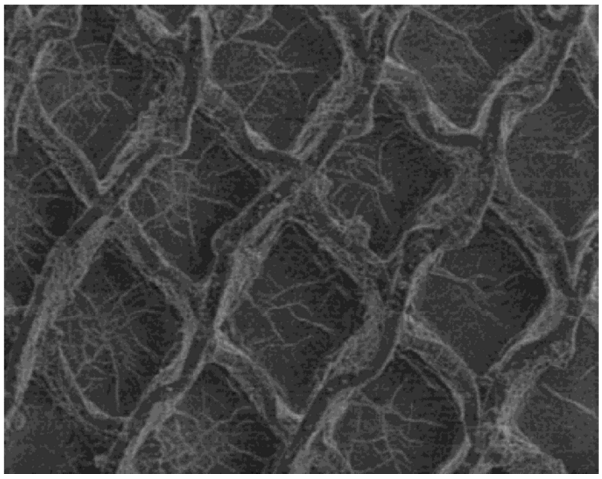


Figure I. 33. Exemple d'un motif de surface de p(PEGMA-co-PEGDMA) pour une utilisation biomédicale (adaptée de [43])

II. 5. LIMITATIONS DES PHOTOINITERFERS

Malgré les résultats très intéressants obtenus sur le contrôle de plusieurs familles de monomères, l'utilisation de photoiniferters présente quelques limitations dans de nombreux cas. Par exemple une étude menée par Otsu et Kuriyama [20] a montré que le rendement de formation d'un copolymère à bloc à base de PMMA était plus bas que prévu. Ce résultat a été attribué à une compétition entre les réactions de photodissociations de types NC(S)S-R et NC(S)-SR (Figure I. 34).

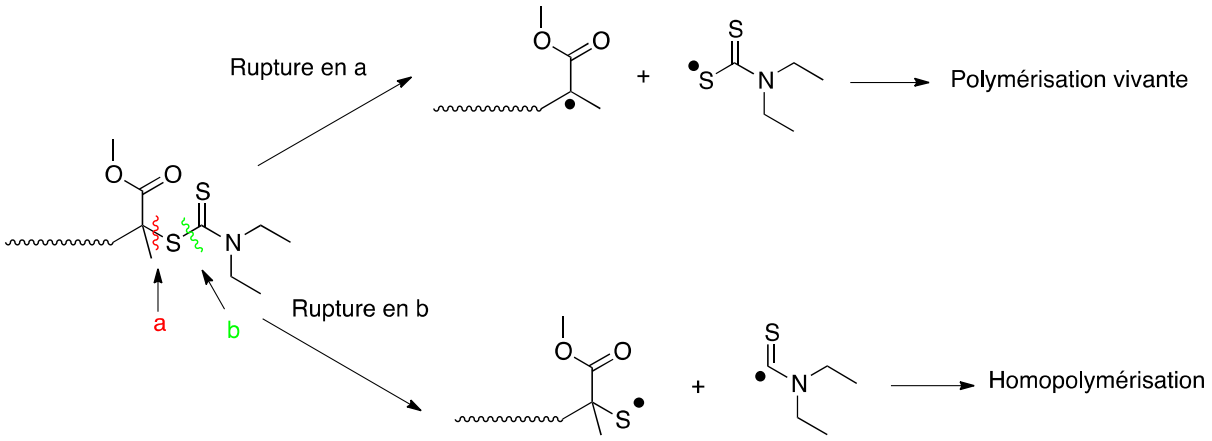


Figure I. 34. Différentes photodissociations constatées par Otsu lors de la polymérisation du MMA (adaptée de [20])

Peu de temps après, Turner [44] a prouvé que lors de la polymérisation du MMA en présence de l'iniferter **DC16** (Figure I. 38) celui se décomposait sous l'effet de l'irradiation et menait à la formation du sulfure de carbone CS_2 (Figure I. 35).

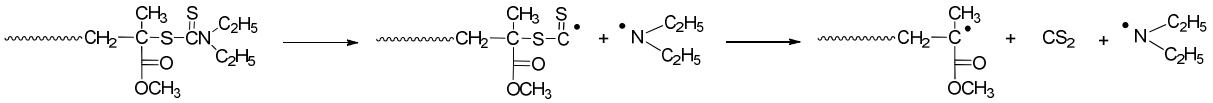
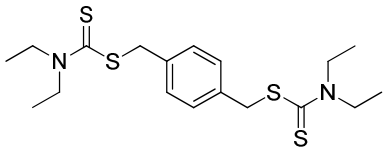


Figure I. 35. Décomposition du photo-iniferter DC16 en CS_2 (adaptée de [44])

Durant la même période, Sigwalt [45] a analysé de manière approfondie le mécanisme de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en présence du dérivé *N,N*-diéthyldithiocarbamate **DC16**.



DC16

Figure I. 36. Photoiniferter DC16 utilisé pour comprendre le mécanisme de la photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle sous irradiation.

L'auteur a tout d'abord réussi à confirmer l'existence de certaines caractéristiques de systèmes vivants en montrant la croissance des masses molaires en fonction de la conversion sous des conditions particulières. Par exemple, il est nécessaire d'utiliser un rapport [monomère]/[iniferter] élevé. L'obtention de copolymères à blocs a été prouvée confirmant la présence d'une terminaison réversible entre les chaînes en croissances et le radical dithiocarbamyle. Toutefois, l'occurrence de réactions secondaires a été mise en évidence conduisant à un contrôle seulement partiel [46], [47].

En effet, grâce à une étude menée par chromatographie d'exclusion stérique et par chromatographie en phase gazeuse, il a été montré que les radicaux dithiocarbamyle conduisaient à la formation de disulfure de tétraéthylthiurame (réaction de dimérisation).

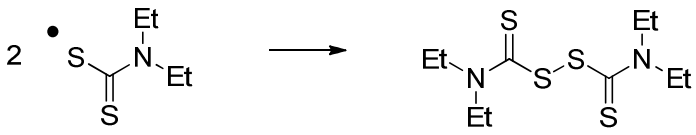


Figure I. 37. Réaction de la dimérisation du radical dithiocarbamyle

En plus de cette réaction secondaire, les groupes dithiocarbamates sont détruits au cours de la polymérisation ce qui a pour conséquence une perte de la fonctionnalité des polymères pendant la réaction et la formation de chaînes mortes. Afin d'approfondir la dégradation des groupes dithiocarbamates, une étude modèle sur le mécanisme de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle a été rapportée par Sigwalt en 1998 [48].

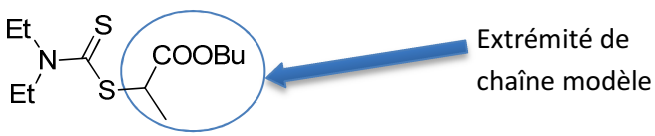


Figure I. 38. Etude de la décomposition du photoiniferter DC17 lors de la photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle

Au cours de cette étude, Sigwalt a constaté un autre processus de décomposition impliquant l'arrachement de l'hydrogène en β du radical propionyle suivi par la décomposition de l'acide dithiocarbamique instable [48] (Figure I. 39).

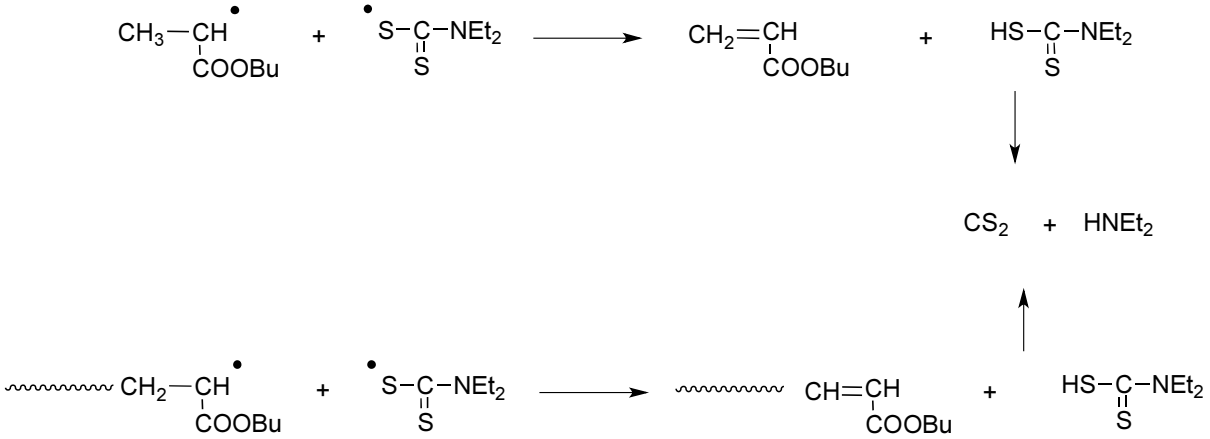


Figure I. 39. Mécanisme de la formation du disulfure de carbone proposé par Sigwalt (adaptée de [48]).

La formation d'éthylthiourée et de N,N,N',N'-tétraéthyldithiooxalamide a également été mise en évidence par Sigwalt (Figure I. 42) [47].

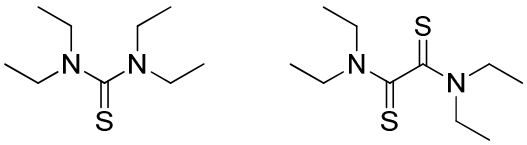


Figure I. 40. Espèces secondaires formées lors de l'irradiation du photoiniferter (*N,N*-diéthyldithiocarbamyl)propionate DC17.

La présence de ces nombreuses réactions secondaires a donc un effet négatif majeur sur le contrôle et le caractère vivant de la polymérisation. Ainsi, pour palier aux inconvénients de la polymérisation radicalaire contrôlée par les photoiniferters, de nouvelles techniques de photopolymérisation radicalaire contrôlée font l'objet d'intenses recherches ces dernières années.

III. RECENTS DEVELOPPEMENTS DE LA PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE

III. 1. LA PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE PAR TRANSFERT D'ATOME

En 1995, une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée et vivante basée sur l'utilisation de complexes métalliques a été rapportée indépendamment par les groupes de Matyjaszewski [49] et Sawamoto [50]. Ce processus nommé Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRP) [51], [52] consiste en la réduction d'espèce halogénure d'alkyle, par un catalyseur métallique produisant l'espèce radicalaire métallique $Cu^{II}L_m$, qui sert de radical persistant. L'étape d'amorçage consiste le plus souvent en un transfert d'un halogène X porté par l'halogénure d'alkyle à un complexe de cuivre $Cu^{I}L_m$. Il y a formation d'un radical carboné $R^{\bullet}$ et oxydation du complexe $Cu^{II}L_mX$. Le radical carboné amorce alors la polymérisation. L'atome d'halogène $X^{\bullet}$ est ensuite transféré du complexe $Cu^{II}L_mX$ pour former l'espèce dormante P-X et régénérer le complexe initiale $Cu^{I}L_m$.

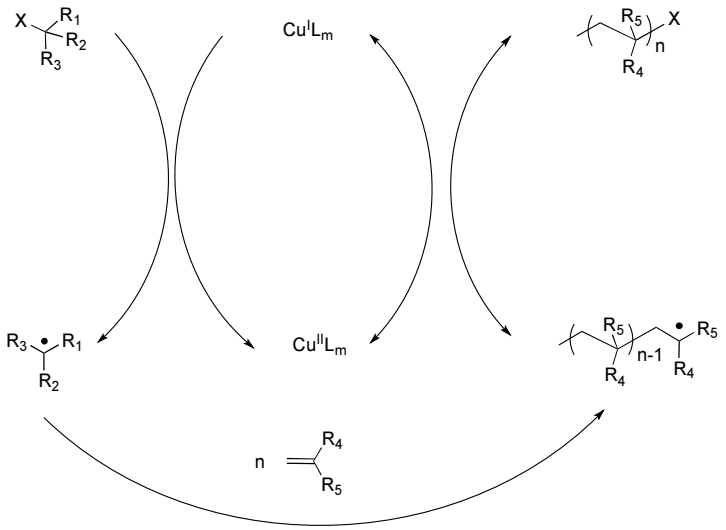


Figure I. 41. Mécanisme de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome pour le cuivre

Les complexes de cuivre sont les catalyseurs les plus utilisés en ATRP [53]–[55]. D'autres catalyseurs peuvent être utilisés tels que le fer [56], [57], le ruthénium [50], [58] ou encore le nickel [59], [60]. Particulièrement performante sur une large gamme de monomères et à des températures modérées, la technique ATRP a été récemment extrapolée avec succès à un mode d'activation photochimique.

- Début de la photo ATRP

L'effet de la lumière sur le procédé ATRP a été pour la première fois reporté par Guan et Smart en 2000 [61]. Une amélioration considérable de la vitesse de polymérisation sous irradiation visible en comparaison à une réaction effectuée dans le noir a été observée (Figure I. 42). En effet, pour une polymérisation du méthacrylate de méthyle ([MMA]/[RCl]/[CuCl]/[2,2'-bipyridine]:100/0.1/0.3/1), une conversion en monomère de 41% est atteinte après 16 h à 80°C dans l'obscurité, tandis que sous lumière visible une conversion du méthacrylate de méthyle de 100 % est atteinte avec des valeurs de masses molaires proches de la théorie et une distribution des masse molaires étroites (Figure I. 42).

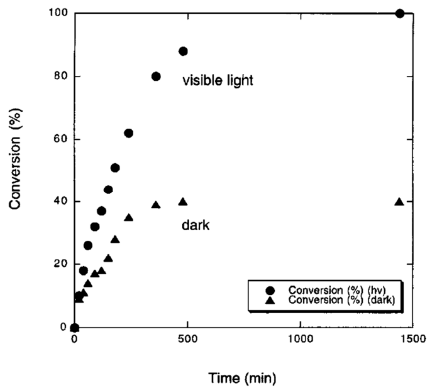
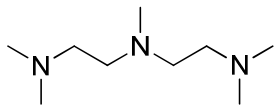


Figure I. 42. Polymérisation du MMA dans le noir ou sous irradiation de la lumière visible dans les mêmes conditions (adaptée de [61])

- Photo-ATRP

De nombreux complexes de Cuivre(II)/ligand sont connus pour être sensibles à la lumière et subissent des réactions photorédox sous irradiation UV [62]–[64]. Par ailleurs, la polymérisation de monomères vinyliques peut être amorcée par les photoproduits du complexe Cu(II)/Ligand dans un milieu aqueux ou organique [65]. Sachant que le cuivre (II) est photochimiquement réduit en présence de ligands de type amine, Yagci a utilisé cette réaction pour produire du cuivre (I) actif à partir de cuivre (II) stable [66].

a)



PMDETA

b)

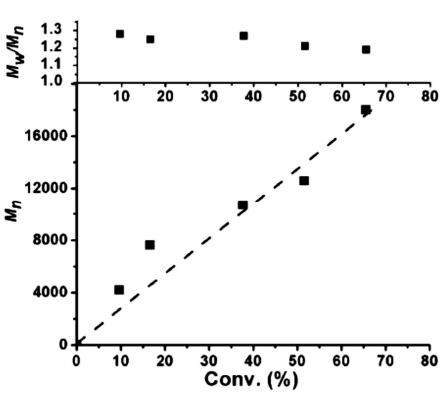


Figure I. 43.a) Structure de la PMDETA, b) Evolution des masses molaires et des dispersités en fonction de la conversion lors de la polymérisation du MMA sous irradiation à 350 nm (adaptée de [66])

La polymérisation du MMA en présence d'éthyle bromopropionate (EtBP) comme amorceur et du complexe $CuBr_2$/PMDETA sous irradiation lumineuse (λ = 350 nm) a ainsi été mise en évidence.

Dans ces conditions, du PMMA (Figure I. 43) bien contrôlé avec des masses molaires proches des valeurs théoriques et une distribution des masses molaires étroite (M_w/M_n < 1.3) a été obtenu avec une cinétique plus rapide (différence de 10 % de conversion après 240 min) par rapport à ce qui est observé dans une polymérisation classique ATRP catalysée par du cuivre (I). Yagci a également montré l'efficacité de la fonctionnalisation en bout de chaîne et le caractère vivant de cette technique par réamorçage du MMA à partir de chaînes de PMMA utilisées comme macroamorceur. Une distribution étroite des masses molaires est de plus obtenue (Đ = 1.08).

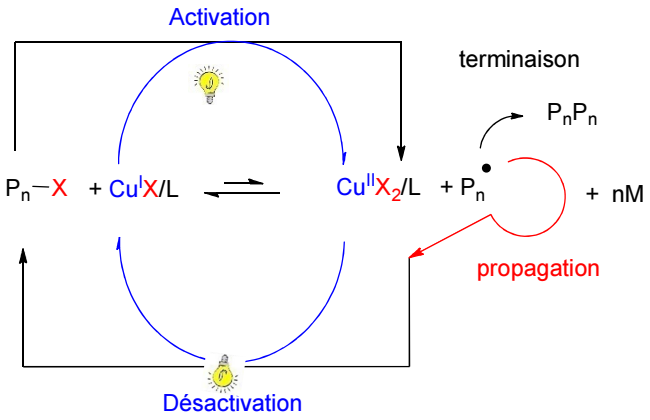


Figure I. 44. Mécanisme de la photopolymérisation par ATRP en présence de cuivre catalytique (adaptée de [66])

De manière intéressante, Yagci a aussi rapporté que l'utilisation du méthanol comme solvant améliore les résultats de photopolymérisation avec des distributions de masse molaire plus étroites et un meilleur contrôle [67].

La même équipe a décrit de multiples méthodes d'ATRP amorcées sous irradiation lumineuse par addition de colorants [68], ou par utilisation du fer dopé par de l'oxyde de zinc [69] ou encore par photolyse du complexe $Mn_2(CO)_{10}$ [70]. Cette dernière méthode a notamment été utilisée sous irradiation dans le visible pour la synthèse de copolymères greffés de PMMA sur du polychlorure de vinyle (PVC) tout en évitant la formation d'homopolymère (Figure I. 45).

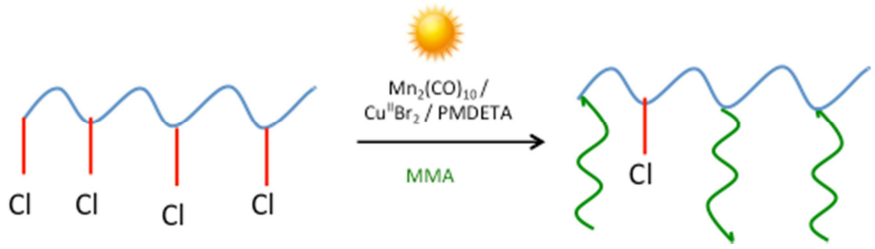


Figure I. 45. Greffage de MMA sur du PVC sous lumière visible par ATRP en utilisant $Mn_2(CO)_{10}$

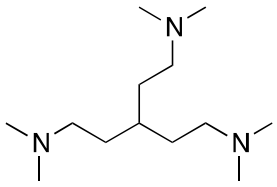
Plus récemment, Mosnacek et Ilcikova [71] ont utilisé du cuivre (II) catalytique dans de très faibles concentrations (50-100 ppm) pour conduire sous irradiation UV à la formation de PMMA. En utilisant 100 ppm du catalyseur $Cu^{II}Br_2$/PMDETA dans l'anisole, le PMMA est obtenu avec des valeurs de masse molaires proches de la théorie et des distributions de masses molaires étroites. A des concentrations plus faibles en cuivre (II), une perte de contrôle est cependant observée.

Matyjaszewski a été le premier à décrire l'utilisation de la lumière visible et notamment la lumière du soleil pour une réaction de photo-ATRP avec des quantités en cuivre faibles (100 ppm) [72]. Dans le mécanisme proposé, le complexe Cu^{II}/Ligand est photo-excité et se réduit directement en Cu^{I}/Ligand, qui est utilisé comme espèce active dans le processus. Les ligands utilisés dans cette étude sont la tris(2-pyridylmethyl)amine (TPMA), la N,N,N',N",N"-pentaméthyldiéthylènetriamine (PMDETA) et la tris((4-méthoxy-3,5-diméthylpyridin-2-yl)-méthyl)amine (TPMA*). Par la suite, la réaction de polymérisation débute par l'activation d'un amorceur R-X par Cu^{I}/L. Il faut noté que durant ces travaux, Matyjaszewski montre qu'un radical halogéné ($X^{\bullet}$) capable d'amorcer la polymérisation, a été formé.

La polymérisation à 390 nm a fourni des vitesses de polymérisation plus rapides et des polymères mieux contrôlés comparés à ceux obtenus à 450 nm et 632 nm. De plus, ce processus a été testé avec succès dans des milieux aqueux et pour la préparation de différents copolymères.

Concernant la photo-ATRP, de nombreux autres travaux ont été rapportés récemment dans la littérature. Par exemple, Haddleton a utilisé un procédé avec du $CuBr_2$ et une amine tertiaire aliphatique appelée Me6-tren sous irradiation UV [73], [74]. Le procédé est basé sur la photoréduction *in situ* d'espèces cuivre (II) stables sans l'utilisation d'aucun photoamorceur conventionnel. De très bons résultats de polymérisation contrôlée ont été obtenus pour différents monomères incluant les acrylates (acrylate de méthyle, l'acrylate de *tert*-butyle, l'acrylate de poly(éthylène glycol) méthyl éther), le méthacrylate de méthyle et le styrène. Différents acrylates ont été utilisés pour la préparation de copolymères à multiblocs séquencés (4 monomères différents) avec des dispersités inférieures à 1.2.

a)



Me6-tren

b)

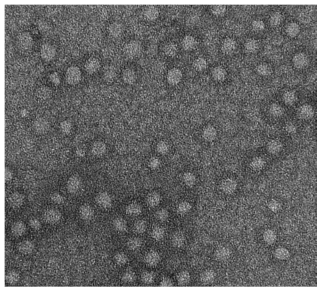


Figure I. 46.a) Structure de la Me6-tren, b) Image TEM de micelles du copolymère à blocs amphiphile poly(MA)50-b-(GA)100 (adaptée de [74])

Dernièrement, Konkolewiz et Matyjasewski [75] ont décrit de manière détaillée le mécanisme de photo-ATRP (Figure I. 47). Le mécanisme dominant est la photoréduction des complexes de cuivre (II) par un excès d'amine, correspondant à un procédé de type ARGET (Activator ReGenerated by Electron Transfer). L'amine est oxydée en son radical cation correspondant, qui amorce ensuite la polymérisation après un transfert de proton. Le second mécanisme principal est la création de radicaux entre l'halogénure d'alkyle et le ligand. Ce mécanisme est semblable à un procédé de type ICAR (Initiators for Continuous Activator Regeneration).

D'autres mécanismes tels que le clivage direct sous irradiation de l'halogénure d'alkyle ou encore la création de radicaux à partir du ligand peuvent également se produire.

Toutefois ces mécanismes sont minoritaires. Ainsi, le mécanisme de la photo-ATRP se déroule selon un procédé principal de type ARGET-ATRP avec la contribution d'un procédé de type ICAR-ATRP.

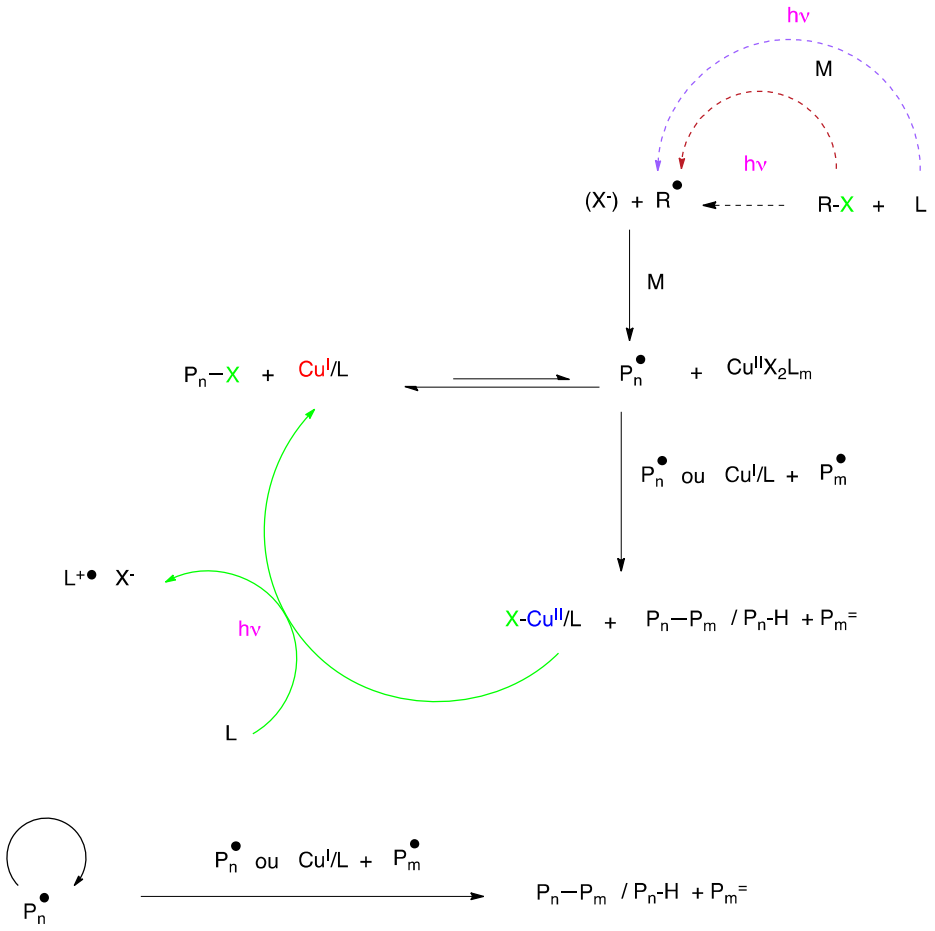


Figure I. 47. Mécanisme proposé de la photoATRP (adaptée de [75])

- En présence d'un catalyseur photoredox

La possibilité que d'autres métaux de transition tels que l'iridium ou bien le ruthénium puissent contrôler une polymérisation a été étudiée comme alternative au système catalytique à base de cuivre. Hawker, en 2012, a décrit à l'aide d'un catalyseur photoredox à base d'iridium (Figure I. 48), la polymérisation contrôlée du méthacrylate de méthyle dans le visible [76].

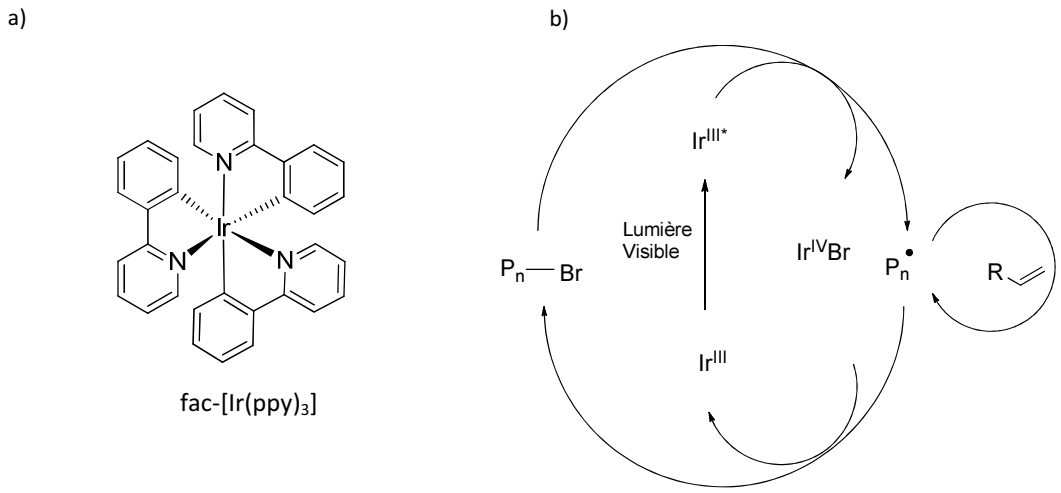


Figure I. 48.a) Structure du catalyseur fac-[Ir(ppy)$_3$], b) Mécanisme de la polymérisation par ATRP en présence du fac-[Ir(ppy)$_3$] sous lumière visible (adaptée de [76])

Le fac-[Ir(ppy)$_3$] (ppy = 2-pyridylphenyl) sous irradiation dans le visible forme le catalyseur excité fac-[Ir(ppy)$_3$]* qui arrache ensuite l'halogène provenant de l'halogénure d'alkyle pour former des radicaux amorceurs et un complexe Ir^{IV}. Ce complexe Ir^{IV} peut alors réagir avec le radical en croissance afin de conduire au complexe Ir^{III} initial. Ce procédé a permis d'obtenir des polymères avec des masses molaires proches de la théorie ainsi que des distributions de masses molaires étroites en présence de très faibles quantités de catalyseur (ppm). Avec de plus grandes quantités de catalyseur, une absence de contrôle est constatée lors de la polymérisation du MMA. La quantité du catalyseur d'iridium joue donc un rôle important dans le contrôle du procédé.

En absence de lumière, il n'y a aucune formation de polymère, indiquant un contrôle temporel. Ces résultats combinés à une évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion démontrent clairement le caractère contrôlé de la polymérisation. De plus, les polymères obtenus sont vivants car une large gamme de copolymères à blocs a été préparée [77].

Cette technique est efficace pour une large gamme de monomères de type acrylates (acrylate de méthyle, acrylate de butyle, acrylate de *tert*-butyle). La nature du complexe à base d'iridium est également compatible avec la polymérisation de monomères fonctionnels tels que l'acide acrylique [78].

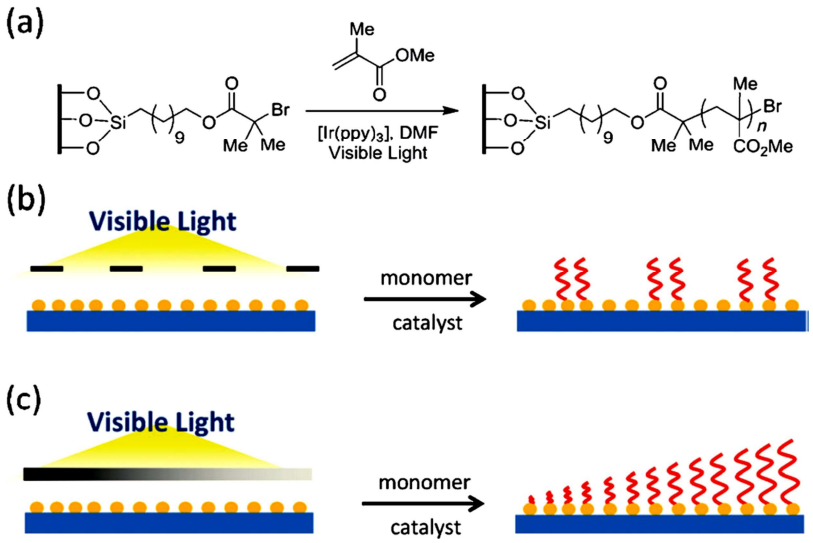


Figure I. 49. Motif de polymères en peignes à partir d'un substrat uniformément fonctionnalisé avec du trichlorosilane substitué par l'amorceur α-bromoisobutyrate utilisant, b) un photomasque et c) filtre à densité pour une structure en gradiant (adaptée de [8])

Hawker a mis en évidence un contrôle spatial de la polymérisation par la formation de motifs géométriques à base de polymère sur wafer de silicium en utilisant le même système catalytique sous irradiation dans le visible (Figure I. 49). Les résultats obtenus montrent un motif constitué de brosses (Figure I. 50). L'auteur a modulé la forme du motif par l'insertion de filtre et également sur l'intensité de lumière incidente (gradient) [8], [79].

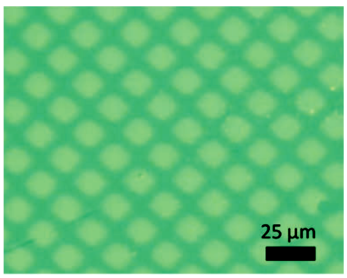


Figure I. 50. Image de peignes de PMMA-b-PtBuMA obtenue par microscope optique (adaptée de [8])

Lalevée a poursuivi les recherches sur les complexes à base d'iridium afin d'obtenir des absorptions à des longueurs d'ondes plus hautes dans le domaine du visible (lumière bleue et verte) [80]. Pour atteindre cet objectif, l'influence de la nature du ligand sur la longueur d'onde et le coefficient d'extinction molaire des catalyseurs a été particulièrement étudiée.

Une autre approche consiste à utiliser un complexe de ruthénium(II) comme photo-catalyseur ATRP efficace dans le visible. Cependant, ce complexe est moins efficace que l'iridium. En effet la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle n'est pas bien contrôlée conduisant à des dispersités bimodales. De plus, la polymérisation du styrène doit être réalisée à une température de 60°C [81].

- En absence de métaux

Même si ces procédés à base de métaux sont très efficaces, la réglementation sur les contraintes environnementales et le durcissement des règles liées à l'utilisation de composés potentiellement toxiques stimulent les travaux de recherche sur le développement de techniques de photopolymérisation sans métaux. Ce nouveau procédé de photo-ATRP ouvre de nouvelles perspectives d'applications car il s'affranchit des métaux. Dans ce contexte, Antonietti a utilisé un nitride de graphite mésoporeux (mpg-C_3N_4) pour l'activation de la polymérisation ATRP de monomères vinyliques tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle ou encore le styrène (Figure I. 51) [82], [83].

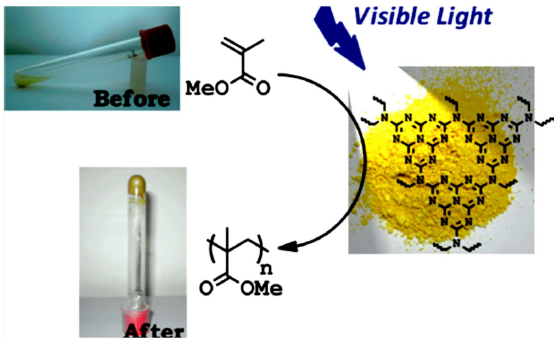


Figure I. 51. Structure du nitride de graphite mésoporeux et images du polyMMA formé après ATRP sous lumière visible avec le mgp-C_3N_4 (adaptée de [83])

Dernièrement, Hawker [84] a rapporté une réaction de photo-ATRP en présence de 10-phénylphénothiazine (PTH). Le PTH sous irradiation dans le visible forme le catalyseur excité PTH* arrachant ensuite l'halogène de l'halogénure d'alkyle pour former des radicaux amorceurs et un complexe $PTH^{+\bullet}$. Ce complexe peut alors réagir avec le radical en croissance afin de reformer le catalyseur PTH initial (Figure I. 52).

Ce procédé a permis d'obtenir des polymères avec des masses molaires proches de la théorie ainsi que des distributions de masses molaires étroites en présence de très faibles quantités en catalyseur (ppm). De plus, la synthèse de copolymère à blocs est également possible par ce procédé.

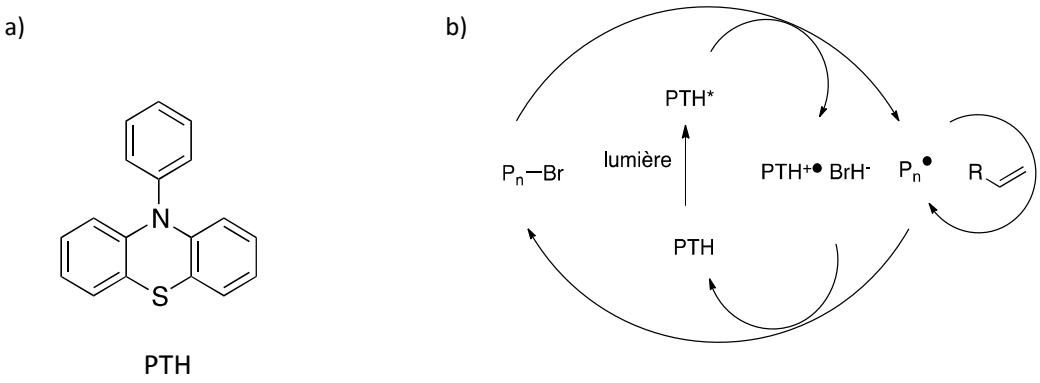


Figure I. 52. Structure de la 10-phénylphénothiazine (PTH), b) Mécanisme de la polymérisation par ATRP en présence du PTH sous lumière visible (adaptée de [84])

Au même titre que la polymérisation ATRP, la polymérisation RAFT permet de fabriquer des polymères avec des architectures bien contrôlées. Ainsi le développement de cette technique sous irradiation lumineuse a également été exploré ces dernières années.

III. 2. PHOTO-RAFT

La photo-RAFT a été découverte en 1998 par Rizzardo *et al* [85]. Cette technique s'est rapidement distinguée par sa versatilité, puisqu'elle permet de synthétiser des matériaux avec des architectures complexes tels que les copolymères à blocs, les polymères greffés, en peigne ou encore en étoiles avec des masses molaires connues [86].

La polymérisation RAFT s'applique à une large gamme de monomère et dans différentes conditions expérimentales [87]. Le procédé RAFT se déroule en présence d'un monomère et d'un agent de transfert de chaine (agent RAFT). Les agents RAFT les plus couramment utilisés sont les composés de type thiocarbonylthio tels que les dithioesters [85], les dithiocarbamates [88], [89], les trithiocarbonates [90] ou encore les xanthates [91].

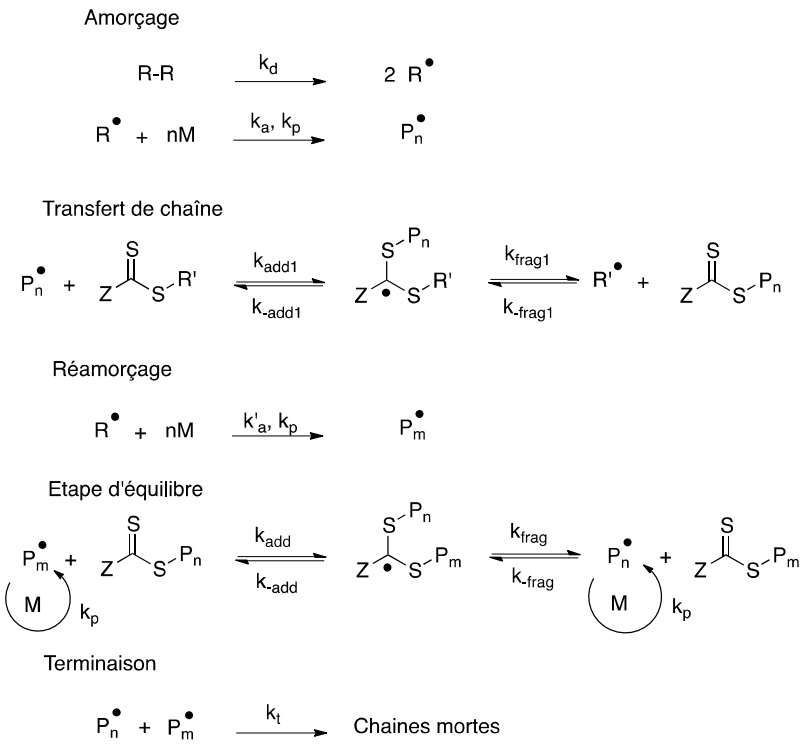
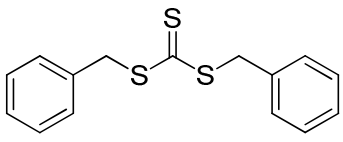


Figure I. 53. Mécanisme de la polymérisation RAFT

- Naissance de la photo-RAFT : rayonnement gamma

La photopolymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne a été développée pour la première fois en 2001 par Pan [92]. La polymérisation a été réalisée à température ambiante sous rayonnement gamma. En présence de l'agent de transfert dibenzyl trithiocarbonate (DBTTC), une polymérisation contrôlée du MMA, du MA, du styrène et de l'acide acrylique est obtenue avec des valeurs de masses molaires proches des valeurs théoriques et une distribution des masses molaires étroites.

a)



DBTTC

b)

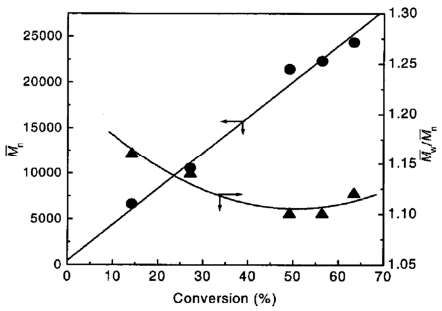
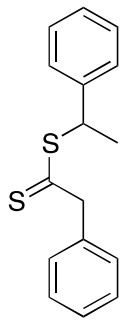


Figure I. 54.a) Agent de transfert DBTTC utilisé pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle, b) Evolution des masses molaires et de la dispersité en fonction de la conversion pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle sous irradiation gamma δ (adaptée de [92]).

Davis et Rizzardo [93] ont rapporté la polymérisation contrôlée du styrène sous rayonnement gamma. Néanmoins, il faut plus de 200 heures pour atteindre 30% de conversion (Figure I. 55).

a)



1-PEPDTA

b)

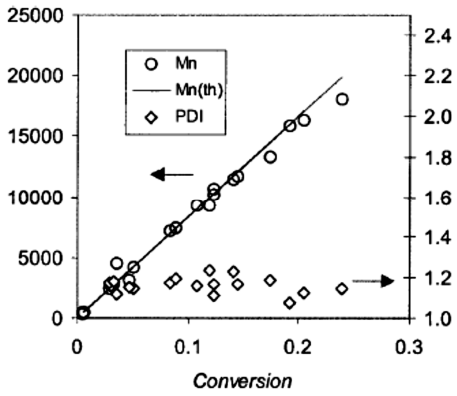


Figure I. 55. a) Structure de la 1-Phenylethyl phenyldithioacetate (1-PEPDTA), b) Evolution de la masse molaire et de la dispersité en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène avec l'agent de transfert 1-PEPDTA (adaptée de [93])

La même équipe a démontré le caractère vivant en obtenant des polymères de styrène et de dérivés acrylates avec des valeurs de dispersité inférieures à 1.5 après une conversion quasi-totale [94]. Par ailleurs, Rizzardo [95] a mené une étude où il obtient des résultats différents de Pan avec une distribution des masses molaires plus larges lors la polymérisation du méthacrylate de méthyle, expliquant cette différence par une dose plus importante de rayon gamma 4.8 $kGy.h^{-1}$ au lieu de 0.18 $kGy.h^{-1}$ et l'utilisation d'un agent de transfert différent.

Malgré ces résultats prometteurs sous irradiation, les rayons gamma sont très dangereux ce qui constitue le principal inconvénient de cette approche. C'est pourquoi il a été vite abandonné au profit d'un rayonnement moins dangereux.

- Développement de la photo-RAFT

La lumière UV-Visible, plus facilement accessible que les sources gamma, a par la suite été utilisée pour effectuer une polymérisation par le procédé RAFT. En 2002, le premier exemple d'une polymérisation RAFT sous rayonnement UV à température ambiante est l'œuvre de Pan [96]. La polymérisation du styrène et d'acrylates (AM et ABu) a été menée sous irradiation UV (lampe mercure de 8W) en présence du dibenzyl trithiocarbonate (DBTTC). Les auteurs ont montré le caractère vivant du procédé, une évolution linéaire des masses molaires en accord avec la théorie et aussi une distribution des masses molaires étroites lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en présence de DBTTC (Figure I. 56).

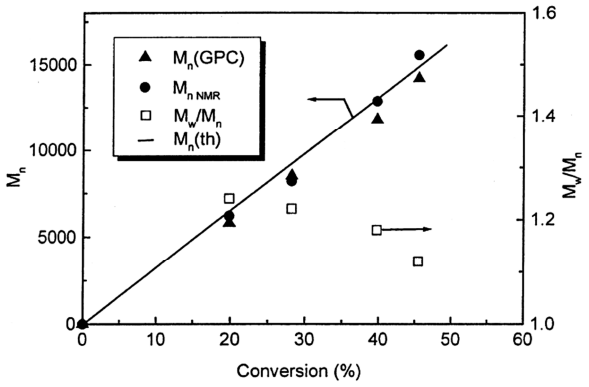


Figure I. 56. Evolution de la masse molaire et de la dispersité en fonction de la conversion de la polymérisation de l'acrylate de méthyle (3 g) en présence de l'agent RAFT DBTTC (0.1 mmol) à température ambiante pendant 50 h (adaptée de [96])

La synthèse de copolymères à blocs de styrène a été effectuée avec succès à partir d'un macroamorceur PMA-S-C-(=S)-S-PMA avec des distributions des masses molaires en accord avec la théorie et des dispersités inférieures à 1.2 après plus de 40% de conversion. Toutefois, le mécanisme est critiqué par Davis qui affirme que le caractère vivant n'est pas obtenu par terminaison réversible mais par un procédé RAFT c'est à dire par transfert dégénératif [97]. Davis fonde son hypothèse à partir des données de la polymérisation du styrène sous irradiation UV en présence de l'agent de transfert, 1-phenylethyl phenyldithioacetate (1-PEPDTA).

En effet, le contrôle est seulement efficace jusqu'à des valeurs de conversion de 30%. La perte de contrôle peut être expliquée par l'intensité de la source lumineuse qui mène à la dégradation de l'agent de transfert via la formation du disulfure de carbone. Toutefois les conditions expérimentales (monomères, irradiation, agent de transfert) appliquées par Davis ne sont pas strictement identiques à celles de Pan rendant difficile une comparaison de leurs résultats.

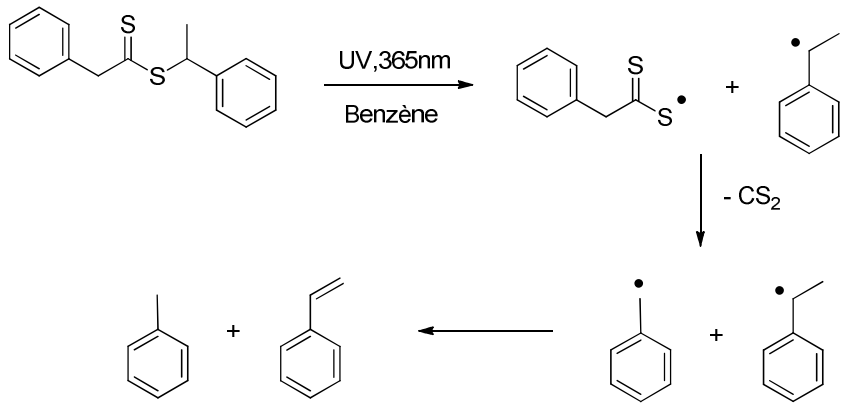
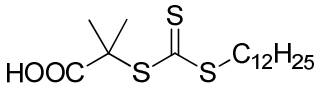


Figure I. 57. Mécanisme proposé par Davis de la décomposition de l'agent RAFT 1-PEPDTA sous irradiation UV (adaptée de [97])

Plus récemment, Cai [98], [99] a montré que la valeur des longueurs d'onde ont un effet sur le contrôle de la polymérisation. Par exemple, les agents RAFT sont très sensibles à des longueurs d'onde inférieures à 365 nm (fortes en énergie).



DDMAT

Figure I. 58. Agent de transfert S-1-dodecyl-S'-(R,R'-dimethyl-R''-acetic acid) trithiocarbonate (DDMAT) choisi par Cai pour étudier l'influence des longueurs d'onde d'irradiation

Typiquement, le DDMAT (Figure I. 58) est extrêmement sensible aux radiations UV dans des gammes de longueur d'ondes basses (inférieures à 365 nm), conduisant à sa décomposition significative durant la polymérisation. Le caractère vivant est par conséquent fortement diminué.

L'utilisation de longueurs d'onde supérieures à 365 nm permet d'éviter ces problèmes d'instabilité. De plus, la photolyse de l'agent de transfert est plus lente ce qui aura pour conséquence directe un meilleur contrôle lors de la réaction de photopolymérisation. Ainsi, le PMA et le PMMA ont été obtenus avec des dispersités inférieures à 1.1 pour des conversions supérieures à 90%. Le caractère vivant est également mis en évidence par la formation de copolymères à blocs bien définis. Tous ces résultats suggèrent que non seulement l'intensité mais aussi la valeur de la longueur d'onde de la lumière doivent être soigneusement choisies pour maintenir un niveau de contrôle élevé.

Par ailleurs, un grand nombre de travaux ont porté sur des conditions d'irradiation dans le visible ou directement par le soleil. L'avantage d'une source d'excitation tel que le soleil est que cette source est naturelle et surtout respectueuse de l'environnement. Cai a notamment rapporté le contrôle de la polymérisation dans le visible de l'acrylate de *n*-butyle [100] et du méthacrylate de glycidyle [101]. En milieu aqueux, Cai a pu contrôler la polymérisation sous irradiation visible de l'acrylate de polyléthylène glycol [102] et de monomères acryliques [103]. Cette dernière méthode permet d'étendre le nombre des possibilités pour l'obtention de matériau bien défini pour la biologie tel que des polymères-protéine ou encore des polymères bio-conjugués solubles dans l'eau.

Une large gamme de monomères possédant des fonctions polaires ont été polymérisés avec succès de manière contrôlée tels que l'acide acrylique [104], [105], l'hydrochlorure de méthacrylamide de *N*-(6-aminohexyl) (amine primaire) [106] et le *N*-isopropylacrylamide [107].

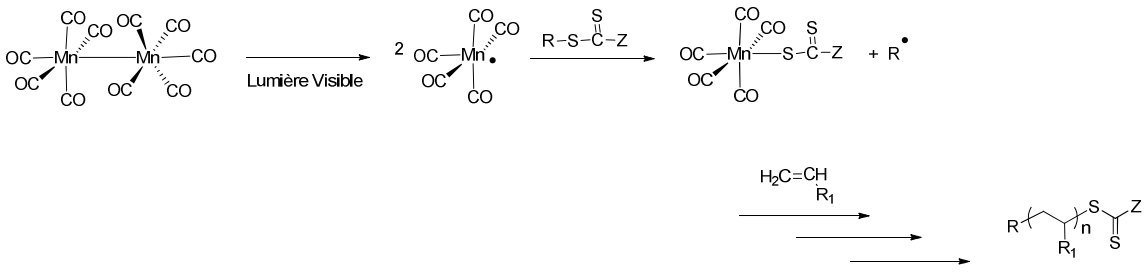


Figure I. 59. Mécanisme de polymérisation RAFT amorcée par $Mn_2(CO)_{10}$ sous lumière visible (adaptée de [108])

Kamigaito [108] a utilisé la particularité du complexe de manganèse dinucléaire qui sous l'effet d'une irradiation dans le visible se décompose en complexe radicalaire de manganèse (Figure I. 59). Ce dernier amorce ensuite la polymérisation RAFT.

Grâce à ce procédé, le contrôle d'une grande variété de monomères tels que l'acétate de vinyle, l'acrylate de méthyle et le styrène ont été obtenus. Toutefois, contrairement à toutes les techniques de photopolymérisation que nous avons décrites jusqu'à présent, cette technique ne se déroule pas à température ambiante mais à 40°C. Zhu [109] a également procédé de la même manière pour le contrôle de la polymérisation du MMA en présence de l'agent RAFT le 2-cyanoprop-2-yl-1-dithionaphthalate (CPDN).

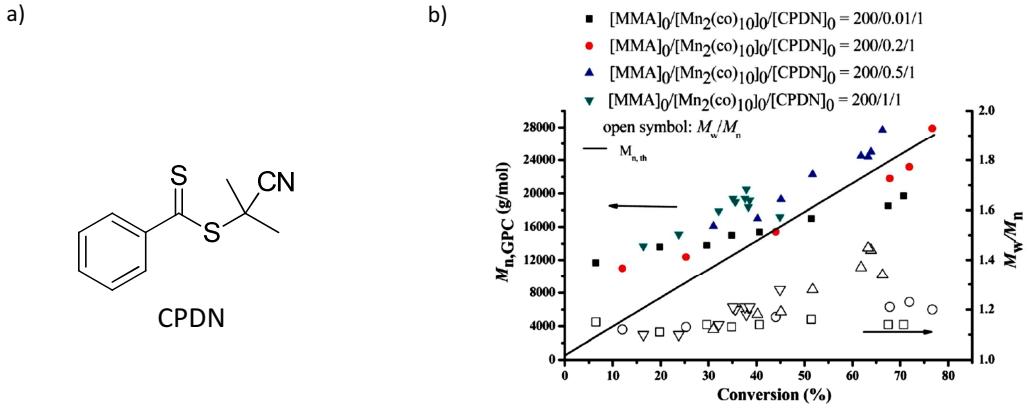


Figure I. 60.a) Structure du CPDN, b) Evolution de la masse molaire et de la dispersité en fonction de la conversion pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) à différents ratios en monomère et $Mn_2(CO)_{10}$ (adaptée de [109])

L'obtention de masses molaires en accord avec la théorie et de dispersités étroites démontre l'efficacité du système à différents ratios en monomère et en complexe de manganèse (Figure I. 60).

Les polymères de MMA ainsi synthétisés ont été utilisés dans une nouvelle réaction de photopolymérisation en présence de $Mn_2(CO)_{10}$ pour prouver le caractère vivant du système. La masse molaire augmente par rapport à celle de départ. Une dispersité de 1.18 est obtenue et une distribution monomodale est observée en chromatographie d'exclusion stérique prouvant effectivement le caractère vivant.

- PET-RAFT

Inspiré par les travaux de Hawker qui a utilisé un catalyseur photoredox à base d'iridium et un amorceur ATRP pour la polymérisation radicalaire contrôlée sous la lumière visible, Boyer [110] a développé une technique, appelée la PET-RAFT. Cette technique est dérivée de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne combinant un agent de transfert RAFT et un catalyseur photoredox métallique le fac-[Ir(ppy)$_3$]. Le mécanisme est basé sur la capacité du complexe d'iridium, sous irradiation dans le visible, à générer un complexe excité, capable de réduire le composé thiocarbonyle et ainsi produire un radical par transfert d'électron (PET) [111].

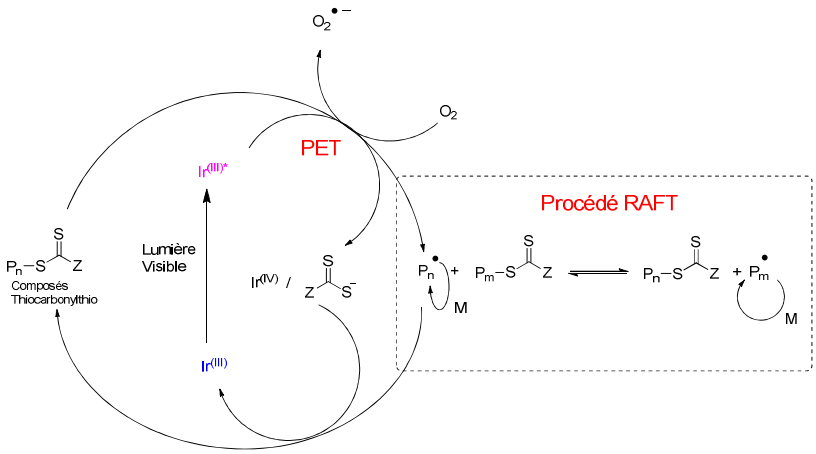


Figure I. 61. Mécanisme proposé de la photopolymérisation PET-RAFT sous oxygène utilisant le fac-[Ir(ppy)$_3$] comme catalyseur photoredox (adaptée de [110])

La radical produit a ensuite la possibilité soit d'initier le procédé RAFT soit de réagir avec le complexe iridium Ir^{iV} afin de régénérer l'agent de transfert de chaîne et l'espèce Ir^{III}. Ainsi, ce procédé implique un transfert d'électron entre le photocatalyseur et le composé thiocarbonythio combiné à un procédé RAFT (Figure I. 61).

La réaction de polymérisation peut être menée à température ambiante en utilisant une lumière bleue (LED à 435 nm) à faible énergie et avec de faibles concentrations en catalyseur (quelques ppm). Plus important encore, l'absence d'amorceurs radicalaires exogènes limite la formation de polymères morts. Cette technique de photopolymérisation a été employée pour le contrôle de la polymérisation d'une large gamme de monomères incluant les méthacrylates, le styrène, les acrylamides, les méthacrylamides, les esters vinyliques, le vinyl phosphonate et la *N*-vinyl pyrrolidione [110].

Par ailleurs, le caractère vivant a été confirmé grâce à la formation de copolymères à blocs d'une grande pureté sans ajout supplémentaire de photocatalyseur. Toutefois, aucun copolymère n'a été observé lors du réamorçage à partir du PMMA.

D'autres essais ont porté sur la synthèse de multiblocs d'acrylate de méthyle, Boyer s'est aperçu que le caractère vivant diminuait après chaque réamorçage. Ce caractère vivant reste malgré tout supérieur à 65% après 10 extensions de chaîne démontrant la robustesse et l'efficacité de cette approche (Figure I. 62).

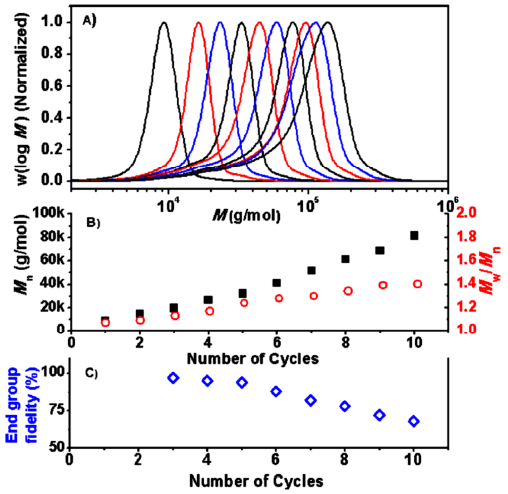


Figure I. 62. Copolymères multiblocs d'acrylate de méthyle obtenus par PET-RAFT avec A) distribution des masses molaires des différents copolymères multiblocs, b) Evolution des masses molaires (■) et des dispersités (○) en fonction du nombre d'extension de chaîne, c) Evolution du taux de chaînes vivantes en fonction du nombre d'extensions de chaîne (adapatée de [110])

L'avantage supplémentaire de cette technique est qu'elle peut être menée en présence d'oxygène à l'inverse des autres techniques de PRC incluant l'ATRP, la RAFT et la NMP où une désoxygénation du milieu réactionnel est nécessaire. Il est en effet connu, que l'oxygène est un excellent piège à radicaux. L'hypothèse proposée par Boyer est que l'oxygène est réduit en ion hydroxyde par le photocatalyseur empêchant ainsi la réaction directe de l'oxygène avec les radicaux alkyle. La polymérisation du MMA et du MA est obtenue avec un excellent contrôle des masses molaires en accord avec les valeurs théoriques.

Dans une autre étude [112], la polymérisation de l'acétate de vinyle et de la *N*-vinylpyrrolidinone a été effectuée en absence et en présence d'une grande quantité d'oxygène.

Boyer s'est aperçu que la présence d'oxygène n'avait aucun effet sur les résultats de polymérisation. Dans les deux cas, un bon contrôle est obtenu avec des distributions des masses molaires étroites (Figure I. 63).

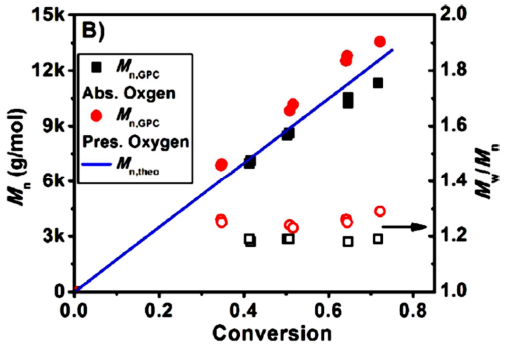


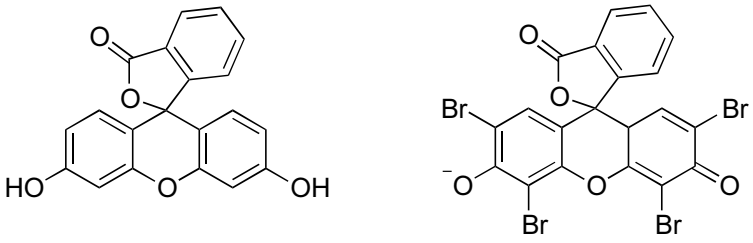
Figure I. 63. Evolution des masses molaires et des dispersités en fonction de la conversion, en présence et en absence d'oxygène, de la polymérisation par PET-RAFT de l'acétate de vinyle (adaptée de [112])

Dans ces conditions la formation de copolymère à blocs a également été possible. Des diblocs de PAc-*b*-PAcV et des triblocs PMA-*b*-P*t*BuA-*b*-P*n*BuA ont été obtenus sans désoxygénation préalable avec des distributions de masses molaires inférieures à 1.2. Le succès de l'extension de chaîne de polymères de poly(acétate de vinyle) et de poly(*N*-vinylpyrrolidinone) (dipersité < 1.3) en présence et en absence d'oxygène confirme la tolérance de cette technique envers l'oxygène et l'intégrité des groupes en extrémité de chaîne PMA-S(C=S)-Ph.

Durant la même période, Boyer [113] a testé un autre photocatalyseur à base de ruthénium $Ru(bpy)_3Cl_2$ qui a déjà été largement employé comme catalyseur photoredox par MacMillan [111], Stephenson [114], Yoon [115] ou encore Lalevée [116], [117]. Ce catalyseur a la particularité d'être 10 fois moins cher et de posséder une meilleure solubilité que celui à base d'iridium (fac-$[Ir(ppy)_3]$). Des résultats similaires à la polymérisation PET-RAFT avec l'iridium ont été obtenus lors d'essais d'irradiation (lampe LED bleue 4.8W) sur les monomères MMA, MA et styrène avec des masses molaires proches de la théorie et des dispersités inférieures 1.2.

De plus, ce photocatalyseur est autant efficace lors de polymérisation en présence d'oxygène. En effet, des PMA, PMMA et PDMA ont été obtenus avec des dispersités proches de 1. Il en est de même pour la formation de copolymères à blocs.

Plus récemment, Boyer [118] a examiné de nouveaux catalyseurs organiques pour la PET-RAFT. Il a démontré que l'éosine Y et la fluorescéine sont des catalyseurs efficaces pour mener à bien le procédé de PET-RAFT (Figure I. 64).



Fluorescéine Eosine Y

Figure I. 64. Structure chimique de la fluorescéine et de l'éosine Y

Cette technique a donné des polymères et copolymères vivants avec un bon contrôle des masses molaires et des dispersités inférieures à 1.3. Une variété de monomères fonctionnels incluant le méthacrylate de *N,N*-diméthylaminoéthyle, le méthacrylate d'hydroxyléthyle, le méthacrylate de pentafluorophényle, le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate d'oligoéthylène glycol méthyl ether (OEGMA), et l'acide méthacrylique ont été polymérisés avec succès.

Dernièrement, la chlorophylle, extraite d'épinard, a été utilisée comme biocatalyseur photoredox d'une polymérisation radicalaire contrôlée de type PET-RAFT en présence d'un agent RAFT sous une irradiation de LED bleue (461 nm) et rouge (635 nm) s'affranchissant des métaux [119]. Le magnésium du complexe joue le rôle de métal-redox (Figure I. 65). Ce procédé permet le contrôle une large de gamme de monomères fonctionnels et non-fonctionnels (acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, *N*-Isopropylacrylamide (NiPAAM), acrylamides et méthacrylamides) et offre un excellent contrôle des masses molaires avec des valeurs conformes à la théorie et une très bonne dispersité (inférieure à 1.3) en quelques heures. L'extension des chaînes pour la préparation de copolymères à blocs a été réalisée avec succès tel que le PMA-*b*-PDMA avec des valeurs de dispersité inférieures à 1.2.

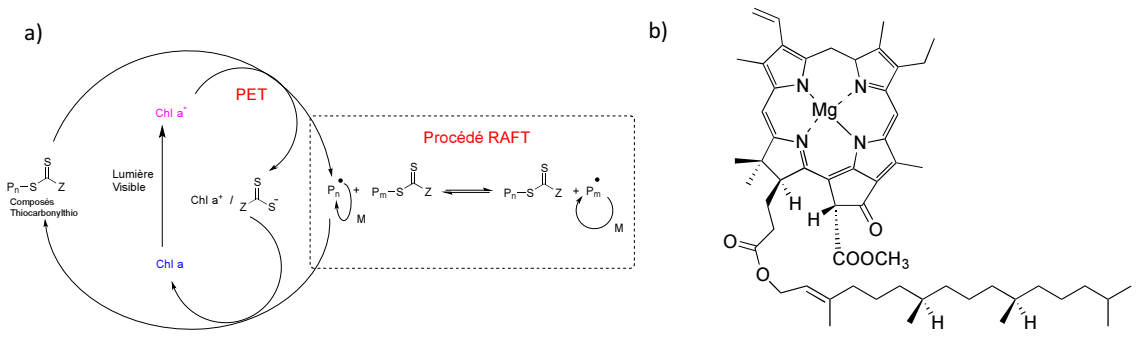


Figure I. 65.a) Mécanisme proposé pour la polymérisation par PET-RAFT en utilisant la chlorophylle a (Chl a) b) Structure chimique de la chlorophylle a (adaptée de [119])

La photo-RAFT est donc applicable sur une large gamme de monomère avec à chaque fois un contrôle efficace.

Il faut également signaler que d'autres techniques de polymérisation classique ont été développées sous irradiation lumineuse pour leur propriété particulière.

III. 3. PHOTOPOLYMERISATION PAR TRANSFERT DEGENERATIF DE L'IODE

La polymérisation par transfert dégénératif de l'iode a été développée dans les années 1980 par Tatemoto [120] et revisitée par Lacroix-Demazes dans les années 2000 [121]. La méthode est particulièrement reconnue pour le contrôle de la polymérisation de monomères fluorés et a été utilisée industriellement pour la production de matériaux polymères fluorés [121].

En 2009, Kamigaito a développé une nouvelle technique de polymérisation radicalaire sous irradiation de la lumière visible basée sur un transfert dégénératif de l'iode utilisant un complexe de bi-manganèse en présence d'un iodure d'alkyle [122] (Figure I. 66).

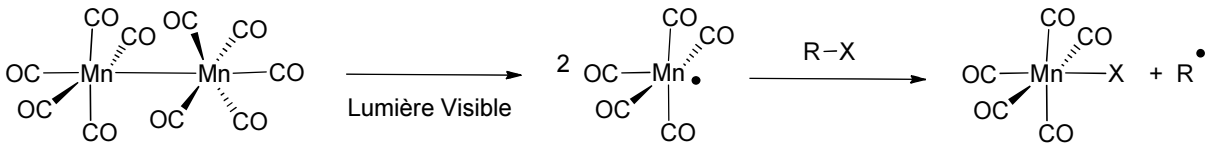


Figure I. 66. Mécanisme d'amorçage de la polymérisation par transfert dégénératif de l'iode par $Mn_2(CO)_{10}$ sous irradiation de la lumière visible (adaptée de [122])

Le complexe de di-manganèse, $Mn_2(CO)_{10}$, se dissocie sous irradiation de la lumière visible en un radical fortement réactif $\bullet Mn(CO)_5$ [123].

Suite à l'activation du dérivé iodé, les étapes d'amorçage et de propagation débutent. Il existe deux mécanismes possibles pour l'activation de R-I: catalyse métallique ou transfert dégénératif (Figure I. 67) [124]–[127].

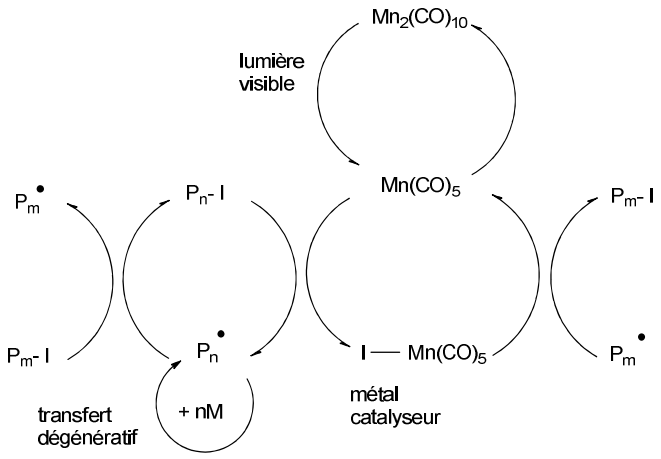


Figure I. 67. Mécanisme proposé pour la polymérisation radicalaire sous irradiation photochimique par transfert dégénératif de l'iode en présence du complexe $Mn_2(CO)_{10}$ (adaptée de [122])

Le complexe $Mn_2(CO)_{10}$ est très efficace pour la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acétate de vinyle sous irradiation de la lumière visible. La réaction est totale seulement après quelques heures à température modérée (40°C) et à faible concentration en complexe manganèse (<1 mmol). La distribution des masses molaires est monomodale et étroite lors des premiers instants de la réaction. Toutefois à des conversions plus élevées, cette distribution des masses molaires augmente atteignant une valeur proche de 2.

Par ailleurs, cette technique fonctionne également très bien pour la polymérisation du styrène. Toutefois, le contrôle est moins performant pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle. Ainsi, la polymérisation radicalaire contrôlée par le manganèse est une technique polyvalente et robuste permettant une application pour la synthèse de copolymères sous irradiation lumineuse. Kamigaito a employé la photoactivation du $Mn_2(CO)_{10}$ pour la copolymérisation de l'acrylate de méthyle et de l'acétate de vinyle [128], et la copolymérisation de l'acrylate de méthyle et du 1-héxène [129] avec un contrôle des masses molaires.

Asandei a utilisé la photoactivation avec $Mn_2(CO)_{10}$ lors de la polymérisation du fluorure de vinylidène (monomère fluoré) sous irradiation douce de la lumière visible [130], avec un contrôle des masses molaires modéré et des dispersités se situant entre des valeurs de 1.2 et 1.7. Il a également mis en évidence la formation de copolymères à blocs.

III. 4. PHOTO-TERP

La polymérisation radicalaire contrôlée en présence de Tellure, plus connue sous le nom de TERP (polymérisation radicalaire contrôlée par le Tellure) a été développée par Yamago dans les années 2000 [131]–[133]. Elle consiste en l'homolyse sélective d'un organo-Tellure.

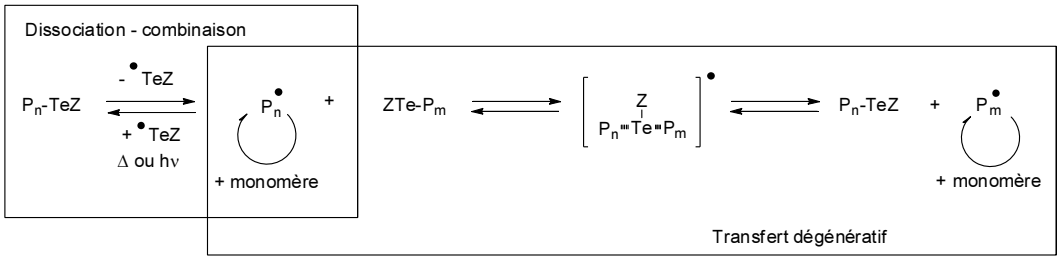
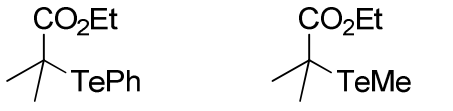


Figure I. 68. Mécanisme possible pour la polymérisation contrôlée par le Tellure (adaptée de [134])

Le mécanisme de la TERP peut se dérouler selon deux mécanismes : transfert dégénératif et transfert réversible (Figure I. 68). Le transfert dégénératif est le mécanisme principal. Une fois que le radical amorceur est formé à partir de l'espèce dormante tellure par un mécanisme de transfert réversible, une polymérisation contrôlée se déroule par transfert dégénératif, principalement. Par conséquent, aucun radical amorceur n'est nécessaire sous de telles conditions.



Te1 **Te2**

Figure I. 69. Organo-Tellures Te1 et Te2 les plus utilisés

Yamago a décliné cette technique sous irradiation lumineuse en 2009 [134], en utilisant des températures comprises entre 50 et 60°C.

Une large gamme de monomères a été polymérisée avec un contrôle des masses molaires et des dispersités inférieures à 1.3 tels que les acrylates, les acrylamides, l'acrylonitrile, les méthacrylates, les styréniques, les monomères nonconjugués (comme la *N*-vinylpyrrolidone, la *N*-vinylimidazole et le *N*-vinylcarbazole) en utilisant les composés tellurés **Te1** et **Te2** (Figure I. 69). La photopolymérisation des métacrylates à base d'isocyanates, instables à température ambiante, est rendue possible car le procédé peut être conduit à des températures proches de 0°C [135].

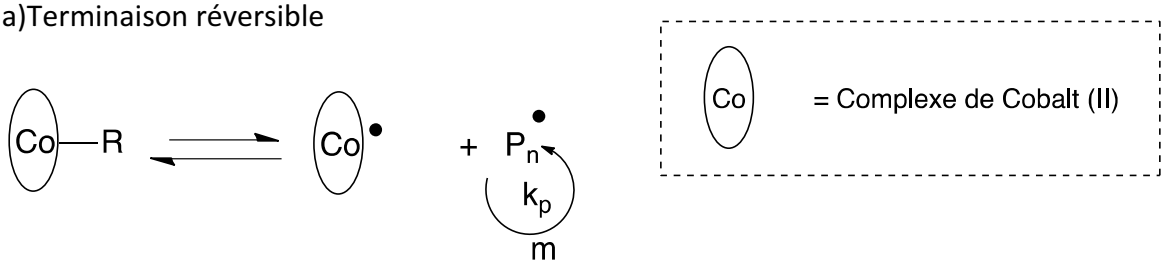
Cette technique est également efficace pour le contrôle de la copolymérisation de(méth)acrylates en présence de 1-octène [136] et d'acrylates avec le 6-méthylèneundecane [137]. La formation de copolymères de (metha)acrylate, d'acrylamide et de vinyl éther a également été rapportée par Yamago [138].

Les sources lumineuses d'intensité faible, comme des diodes de 6 W ou encore la lumière du soleil, sont efficaces pour obtenir de bons contrôles. En effet, lorsque Yamago effectue la polymérisation de l'acrylate de butyle sous forte irradiation, un polymère d'acrylate de butyle non contrôlé avec des distributions des masses molaires larges a été observé. De fortes intensités de lumière génèrent des polymères morts, du ditellure de diphényle ainsi que du tellure provoquant une perte du caractère vivant.

III. 5. PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE PAR LE COBALT

La polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt (CMRP) a été développée dans les années 2000 [139]–[141] et a montré une très grande efficacité pour contrôler la polymérisation d'acrylates et d'acétates de vinyle. Des polymères et des copolymères à blocs sont obtenus de manière vivante et contrôlée. En polymérisation radicalaire contrôlée par le Cobalt, les mécanismes par transfert dégénératif et par terminaison réversible sont généralement en compétition. Le mécanisme de désactivation réversible est prédominant lorsque les complexes de cobalt (II) peuvent désactiver les radicaux de façon réversible pour former les complexes organo-cobalt (III) correspondants (Figure I. 70).

a)Terminaison réversible



b) Transfert dégénératif

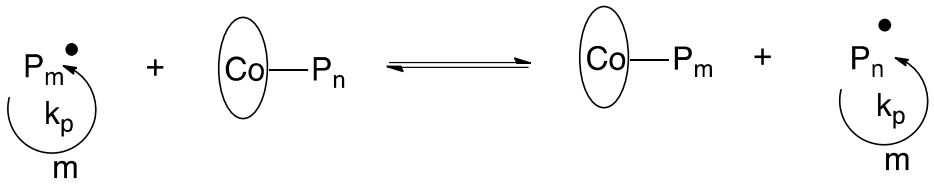


Figure I. 70. Mécanisme par a) terminaison réversible et b) transfert dégénératif pour la polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt (adaptée de [142])

Un nouveau procédé de photopolymérisation contrôlée par le cobalt a été rapporté par Detrembleur en 2011 [143], en présence d'un amorceur azoïque, le VA-086 (2,2'-azobis[2-methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)propionamide]). La formation de poly(N-vinylpyrrolidone a été possible sous irradiation UV à une température de 0°C. Les résultats obtenus mettent en évidence des polymères bien définis et une faible dispersité.

La même équipe et celle de Zhu ont préparé des polymères contrôlés à faible dispersité d'acrylate de butyle et d'acétate de vinyle en présence du complexe $Co(acac)_2$.

A la place d'un amorceur azoïque, des photoamorceurs tels que la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophenone (Irgacure 651, I651), l'oxyde de phényl-bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (Irgacure 819, I819) l'oxyde de diphénylphosphine ont été utilisés car ils permettent un amorçage plus efficace [144], [145] (Figure I. 71).

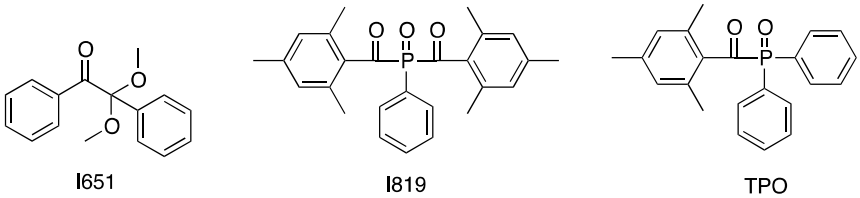


Figure I. 71. Structure des deux Irgacures et de l'oxyde de diphénylphosphine utilisés

Dernièrement Fu [146], [147] a rapporté la polymérisation radicalaire contrôlée par des cobalt porphyrines sous irradiation visible (Figure I. 72). L'auteur a mis en évidence la photo-polymérisation de méthacrylates, d'acrylates (l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de *tert*-butyle, l'acrylate d'hydroxyléthyle), d'acrylamides et de la *N*-acryloymorpholine. Dans chaque cas, les polymérisations sont bien contrôlées et une distribution des masses molaires étroite est obtenue. De nouveaux copolymères à blocs bien contrôlés contenant des segments acrylate et acrylamide ont ainsi été obtenus.

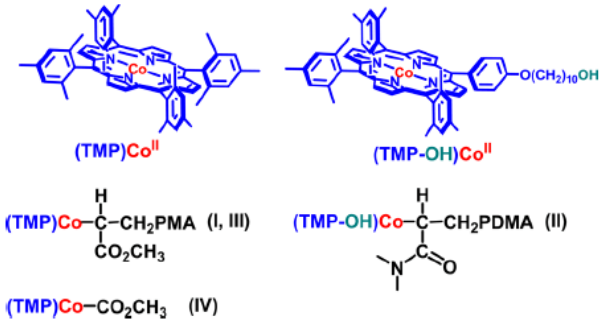


Figure I. 72. Structure des complexes de Cobalt porphyrine utilisés (adaptée de [147])

De plus, ces polymérisations ont été effectuées en utilisant différents types d'irradiation (visible, lampe d'intérieur et lumière du soleil) et chaque fois, des polymères vivants et contrôlés ont été caractérisés. Fu [142] a polymérisé les mêmes monomères en utilisant cette fois un salen de Cobalt (salen-Co-CO_2CH_3) en présence d'oxyde de diphénylphosphine (TPO) dans les mêmes conditions d'irradiation. A chaque fois, il est noté un contrôle de la polymérisation et un caractère vivant.

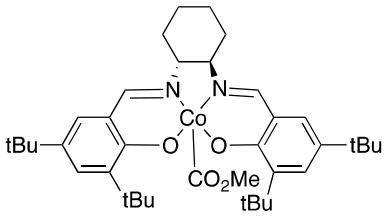


Figure I. 73. Structure du complexe salen-C-CH_2CH_3 (adaptée de [142])

Comme nous le décrirons dans la suite de ce manuscrit, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes avec un mode d'activation photochimique a également été explorée ces dernières années.

IV. LA PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE PAR LES NITROXYDES

Le principe de la photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes est similaire à celui de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes sous amorçage thermique. Au cours de l'étape d'amorçage, une alcoxyamine fonctionnalisée par un chromophore photosensible (en jaune), sous l'effet de la lumière, se décompose en un radical alkyle qui joue le rôle d'amorceur et un radical nitroxyle jouant le rôle de contrôleur de la polymérisation (Figure I. 74).

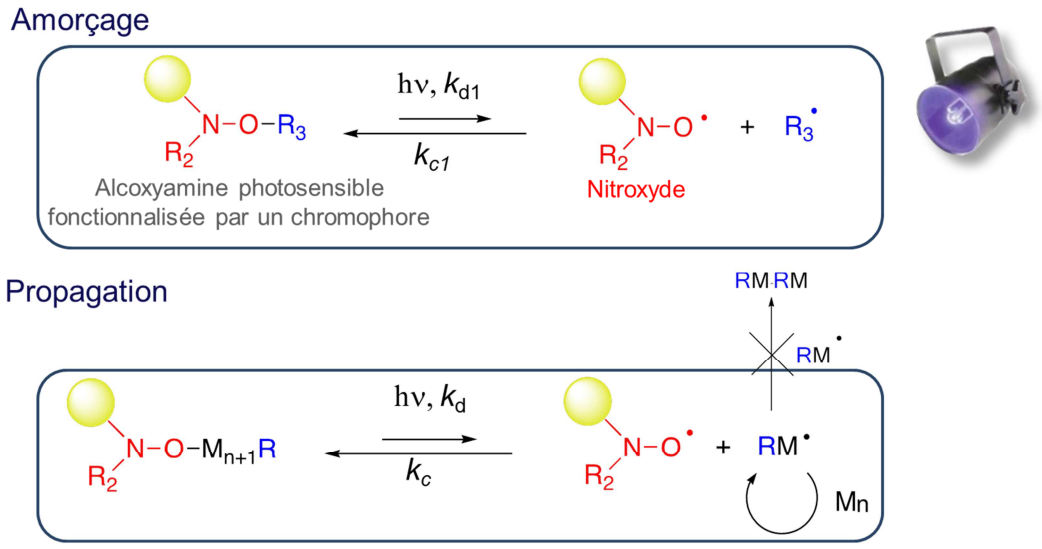


Figure I. 74. Principe de la technique de NMP2

Il s'ensuit une étape de propagation (accroissement de la longueur de la chaîne de polymère) où un équilibre photochimique s'établit entre des chaînes dormantes et des chaînes en croissance. Comme dans un procédé thermique, les réactions de terminaison par recombinaison de deux chaînes en croissance sont significativement limitées par l'effet radical persistant.

Les premiers travaux sur la NMP photochimique ont été rapportés par Scaiano *et al* en 1997 [148]. Les auteurs ont préparé plusieurs composés dérivés du TEMPO et ont évalué leurs propriétés photochimiques. Ainsi, les auteurs ont montré que ces alcoxyamines dérivées du TEMPO pouvaient désactiver l'état triplet de la xanthone conduisant à la formation de radicaux benzyliques et TEMPO sans toutefois les quantifier. Néanmoins, lorsque que Scaiano utilise d'autres chromophores tels que l'azaxanthone, la thioxanthone ou encore la 4-phénylbenzophénone aucune espèce radicalaire n'a pu être détectée.

Par ailleurs, les auteurs ont évalué les propriétés photochimiques du pyrène comme photosensibilisateur de l'état singulet sans conduire à la rupture de la liaison C-O.

La première photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes a été décrite par Neckers *et al* date de 2000 [149] sur le polymère du MMA en présence de l'alcoxyamine **ALC1**.

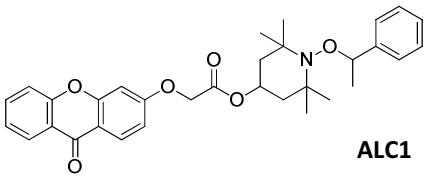


Figure I. 75. Alcoxyamine ALC1 utilisée par Neckers (adaptée de [149])

Ces travaux montrent que, par spectroscopie laser, l'alcoxyamine **ALC1** dérivée du TEMPO fonctionnalisée par une xanthone se décompose sous irradiation UV (Figure I. 76). Utilisée pour la photopolymérisation du MMA avec différents ratios (alcoxyamine **ALC1** /MMA), les auteurs montrent qu'il existe une relation entre la masse molaire du polymère et le ratio (alcoxyamine **ALC1** /MMA). Toutefois, la photopolymérisation radicalaire contrôlée du MMA n'est pas vivante. Selon les auteurs, le radical TEMPO piège de manière irréversible le macroradical en propagation et termine la réaction.

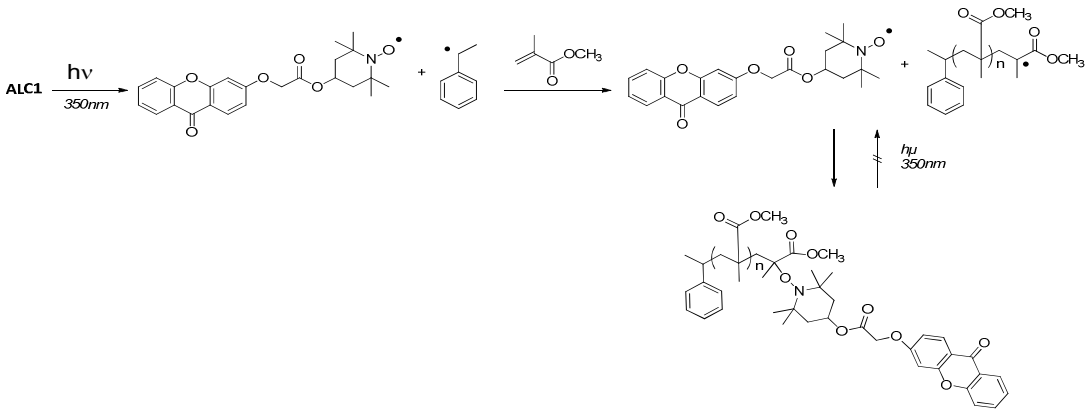
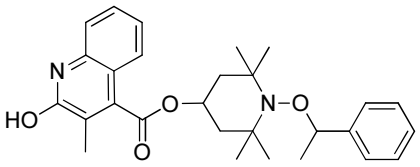


Figure I. 76. Mécanisme de la photopolymérisation radicalaire contrôlée non vivante par Neckers (adaptée de [149])

Bien plus tard, Scaiano et Goto [150] ont prouvé par résonance paramagnétique électronique (RPE), la photodécomposition homolytique de **ALC2** au niveau de la liaison C-O en un radical alkyle et un radical nitroxyle stable.

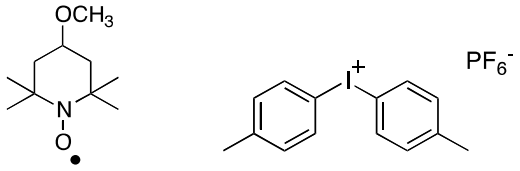


ALC2

Figure I. 77. Alcoxyamine ALC2 utilisée par Sciano pour la photopolymérisation du styrène (adaptée de [150])

Par ailleurs, une photopolymérisation du styrène en présence d'**ALC2** a été effectuée. Après 2h d'irradiation, une conversion de 10% est obtenue avec une dispersité de 1.6 montrant qu'il est possible d'effectuer une photopolymérisation en présence de nitroxyde. Selon les auteurs, le fragment quinoline fonctionne comme une antenne où l'énergie absorbée est transférée pour provoquer ensuite l'homolyse de la liaison C-O d'**ALC2**.

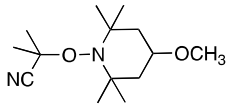
Yoshida [151]–[155] a développé en 2008 une technique de photopolymérisation de différents monomères en présence de dérivés du TEMPO ou de leurs alcoxyamines correspondantes jouant le rôle de contrôleur et d'un générateur photo-acide, le *bis*(alkylphenyl)iodonium hexafluorophosphate (BAI). La photopolymérisation est également réalisée en présence d'un composé azoïque tel que l'AIBN qui joue le rôle d'amorceur.



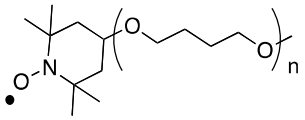
MTEMPO BAI

Figure I. 78. Structure du MTEMPO et du *bis*(alkylphenyl)iodonium hexafluorophosphate (BAI)

Dans ces conditions, la photopolymérisation radicalaire contrôlée du méthacrylate de méthyle (MMA) a été réalisée en présence du MTEMPO et de BAI et AIBN en obtenant des distributions de masses molaires inférieures à 1.7. Une évolution du ln ($[M]_0/[M]$) en fonction du temps et des masses molaires en fonction de la conversion linéaires et proche de la théorie montrent le contrôle de la polymérisation. De plus la photopolymérisation s'arrête lorsque l'irradiation est stoppée et reprend sous irradiation.



CMTMP



TEMPO-PTHF

Figure I. 79. Structure de l'alcoxyamine CMTMP et du nitroxyde TEMPO-PTHF utilisés par Yoshida

Yoshida a également mis en évidence la photopolymérisation vivante du MMA en présence d'une alcoxyamine dérivée du TEMPO (CMTMP) jouant le rôle de contrôleur conduisant à des distributions de masses molaires inférieures à 2, avec une évolution des masses molaires en fonction de la conversion en accord avec la théorie. L'auteur a également réussi à réaliser un copolymère à blocs PMMA-*b*-PTHF à partir d'un nitroxyde TEMPO fonctionnalisé par un PTHF avec des dispersités inférieures à 2. Même si plusieurs articles utilisant ce procédé ont été publiés par Yoshida, les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement explicités et le rôle joué par le BAI qui selon l'auteur est un générateur photo-acide reste obscur.

Le même auteur a également réalisé des réactions de photopolymérisations en présence de sels d'onium avec un contrôle partiel [156]. Le mécanisme est proposé pour décrire la réaction de polymérisation du MMA en présence de sels d'onium présenté figure I. 80.

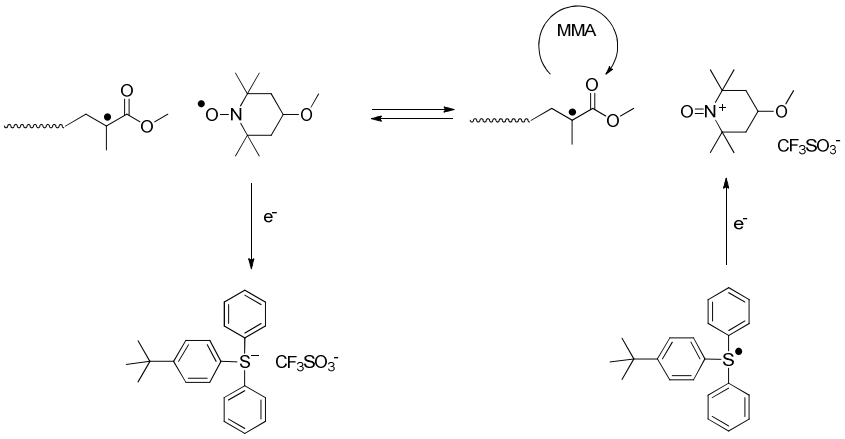


Figure I. 80. Mécanisme par transfert d'électron pour l'accélération de la réaction de polymérisation NMP2 du MMA par le triflate de (4-*tert*-butylphényl)diphénylsulfonium (*t*-BuS) (adaptée de [156])

Selon l'auteur, le mécanisme d'accélération par les sels d'onium photosensible se déroule selon un transfert d'électron entre le MTEMPO et le sel d'onium. Ce transfert d'électron produit un sel d'oxoamonium pendant l'étape la propagation.

Ainsi la transformation du MTEMPO en sel d'oxoaminium déplace l'équilibre de l'étape de propagation vers la croissance des chaînes, conduisant à une accélération de la polymérisation. Le MTEMPO est régénéré lors d'un transfert d'électron du radical onium vers le sel d'oxoamonium. Toutefois aucune information n'est donnée sur l'origine de l'équilibre réversible entre les espèces dormantes et les espèces radicalaires.

Très récemment, Liu [157] a fonctionnalisé des nitroxydes TEMPO par les chromophores naphtalène, benzophénone et quinoline. Lors d'essais de photopolymérisation radicalaire contrôlée du MMA en présence d'un système bicomposant à base des nitroxydes fonctionnalisés et d'un amorceur à base d'acétophénone, un contrôle partiel avec des masses molaires peu en accord avec la théorie et des dispersités supérieures à 1.3 a été obtenu.

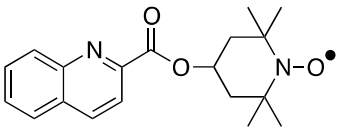
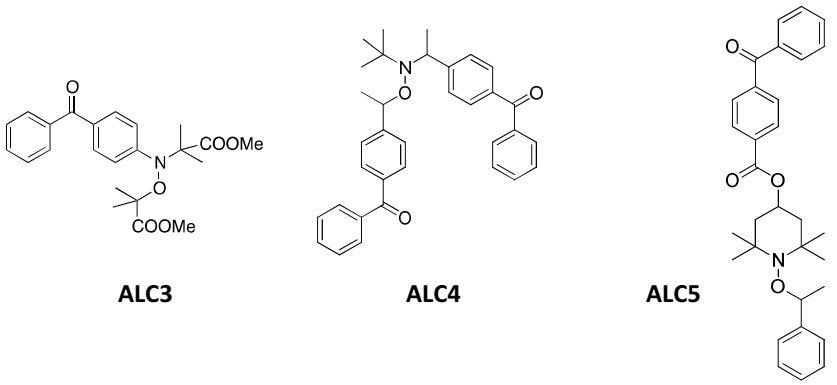


Figure I. 81. Structure de l'alcoxyamine Q-TEMPO

L'équipe de Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) en collaboration avec l'équipe du professeur Lalevée de l'institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M) ont, de leur côté, développé une série d'alcoxyamines photosensibles où le chromophore benzophénone est lié de manière covalente à la fonction aminoxyle [158]–[161].



ALC3 **ALC4** **ALC5**

Figure I. 82. Structure des alcoxyamines ALC3, ALC4 et ALC5 développées par le CROPS

L'alcoxyamine **ALC4** est apparue comme un composé très prometteur pour un contrôle de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle. Toutefois, les résultats obtenus ont révélé un contrôle seulement partiel de la photopolymérisation avec des dispersités proches de 2.

Malgré ce manque de contrôle, le caractère vivant a été mis en évidence par la formation de motifs multicouches sur surface. Ces travaux seront détaillés dans le chapitre suivant.

V. CONCLUSION

Cette étude bibliographie a montré que la photopolymérisation radicalaire contrôlée est un domaine en plein essor. En effet, nous avons recensé plus d'une centaine d'articles traitant de cette technique depuis ces deux dernières années.

La comparaison des différentes techniques de photopolymérisation radicalaire contrôlée est difficile à réaliser car elles sont encore toutes en cours de développement. De plus, les conditions expérimentales appliquées sont différentes d'une technique à l'autre. Par exemple le type de lampe ainsi que la puissance appliquée varient d'une étude à l'autre, et ne sont parfois pas décrits.

Les techniques de photopolymérisation radicalaire contrôlée telles que les photoiniferters, la photo-RAFT, la photo ATRP ou encore la photopolymérisation contrôlée par les métaux (Cobalt, Tellure) sont efficaces sur une large gamme de monomère à l'inverse de la NMP2. De plus, elles peuvent être utilisées en présence de quantités très faibles de catalyseur pour obtenir un contrôle efficace des masses molaires et des dispersités étroites. Toutefois, l'inconvénient majeur de ces techniques réside dans l'utilisation de composés métalliques et organiques potentiellement toxiques et difficiles à éliminer. Ainsi le développement de méthodologies impliquant des composés organiques non toxiques apparaît comme une alternative très prometteuse. Dans ce contexte, les travaux de Hawker et Boyer sont particulièrement intéressants et ouvrent des perspectives d'applications par exemple dans le domaine médical.

La NMP2 présente également l'avantage d'utiliser des amorceurs-contrôleurs potentiellement peu toxiques. Toutefois, cette technique nécessite encore des améliorations significatives pour atteindre les niveaux de contrôle obtenus en photo-RAFT ou encore en photo-ATRP.

C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit mon sujet de thèse dont l'objectif est de préparer de nouvelles alcoxyamines photosensibles pour mettre en évidence les paramètres clés dans un processus de NMP2 et tenter d'améliorer la qualité du contrôle d'une photopolymérisation radicalaire contrôlée, effectuée en présence de nitroxyde.

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] T. Otsu and M. Yoshida, “Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters,” *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.*, vol. 3, no. 2, pp. 127–132, 1982.

[2] K. Matyjaszewski and J. Spanswick, “Controlled/living radical polymerization,” *Mater. Today*, vol. 8, no. 3, pp. 26–33, 2005.

[3] F. A. Leibfarth, K. M. Mattson, B. P. Fors, H. A. Collins, and C. J. Hawker, “External regulation of controlled polymerizations,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 1, pp. 199–210, 2013.

[4] H. J. Yoon, J. Kuwabara, J.-H. Kim, and C. A. Mirkin, “Allosteric supramolecular triple-layer catalysts.,” *Science*, vol. 330, no. 6000, pp. 66–69, 2010.

[5] C. K. A. Gregson, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, and A. J. P. White, “Redox control within single-site polymerization catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 23, pp. 7410–7411, 2006.

[6] A. J. D. Magenau, N. C. Strandwitz, A. Gennaro, and K. Matyjaszewski, “Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization,” *Science (80-.).*, vol. 332, pp. 81–84, 2011.

[7] N. Bortolamei, A. A. Isse, A. J. D. Magenau, A. Gennaro, and K. Matyjaszewski, “Controlled aqueous atom transfer radical polymerization with electrochemical generation of the active catalyst,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 48, pp. 11391–11394, 2011.

[8] J. E. Poelma, B. P. Fors, G. F. Meyers, J. W. Kramer, and C. J. Hawker, “Fabrication of complex three-dimensional polymer brush nanostructures through light-mediated living radical polymerization,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 27, pp. 6844–6848, 2013.

[9] T. Otsu, M. Yoshida, and T. Tazaki, “A Model for Living Radical Polymerization,” *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.*, vol. 3, pp. 133–140, 1982.

[10] T. Otsu and A. Kuriyama, “Living Radical Polymerizations in Homogeneous Solution by Using Organic Sulfides as Photoiniferters,” *Polym. Bull.*, vol. 7, no. 1, pp. 45–50, 1982.

[11] T. Otsu, “Iniferter concept and living radical polymerization,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 38, no. 12, pp. 2121–2136, 2000.

[12] K. Ishizu, R. A. Khan, Y. Ohta, and M. Furo, “Controlled Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Initiated by Photofunctional 2-(N,N-Diethyldithiocarbamyl) isobutyric Acid,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, pp. 76–82, 2004.

[13] K. Ishizu, H. Katsuhara, S. Kawauchi, and M. Furo, "Controlled radical polymerization of styrene initiated by diethyldithiocarbamate-mediated iniferters," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 95, no. 2, pp. 413–418, 2005.

[14] K. Ishizu and H. Katsuhara, "Diethyldithiocarbamate-mediated living radical polymerization and development for architecture of nanostructured polymers," *Des. Monomers Polym.*, vol. 9, no. 2, pp. 99–115, 2006.

[15] J. Lalevée, X. Allonas, and J. P. Fouassier, "A new efficient photoiniferter for living radical photopolymerization," *Macromolecules*, vol. 39, no. 24, pp. 8216–8218, 2006.

[16] J. Lalevée, N. Blanchard, M. El-Roz, X. Alionas, and J. P. Fouassier, "New photoiniferters: Respective role of the initiating and persistent radicals," *Macromolecules*, vol. 41, no. 7, pp. 2347–2352, 2008.

[17] M. Okawara, T. Nakai, K. Morishita, and E. Imoto, "Synthesis and reaction of functional polymers. The photolysus of dithiocarbamates and their catalytic effects on photopolymerisation," *Kogyo Kagaku Zasshi*, vol. 67, no. 12, pp. 2108–2112, 1964.

[18] T. Doi, A. Matsumoto, and T. Otsu, "Elucidation of mechanism for living radical polymerization of styrene with N,N-diethyldithiocarbamate derivatives as iniferters by the use of spin trapping technique," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 32, no. 12, pp. 2241–2249, 1994.

[19] T. Otsu, T. Matsunaga, T. Doi, and A. Matsumoto, "Features of living radical polymerization of vinyl monomers in homogeneous system using N,N-diethyldithiocarbamate derivatives as photoiniferters," *Eur. Polym. J.*, vol. 31, no. 1, pp. 67–78, 1995.

[20] T. Otsu and A. Kuriyama, "Living mono- and biradical polymerizations in homogeneous system synthesis of AB and ABA type block copolymers," *Polym. Bull.*, vol. 11, no. 2, pp. 135–142, 1984.

[21] T. Otsu and M. Yoshioka, "Synthesis of telechelic polymers through radical polymerization with a two-component iniferter system," *Eur. Polym. J.*, vol. 28, no. 11, pp. 1325–1329, 1992.

[22] T. Doi, A. Matsumoto, and T. Otsu, "Radical Polymerization of Methyl Acrylate by Use of Benzyl N,N-diethyldithiocarbamate in Combination with Tetraethylthiuram Disulfide as a Two-Component lniferter," *J. Polym. Sci. A*, vol. 32, pp. 2911–2918, 1994.

[23] J. Lalevée, M. El-Roz, X. Allonas, and J. P. Fouassier, "Controlled photopolymerization reactions: The reactivity of new photoiniferters," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 45, no. 12, pp. 2436–2442, 2007.

[24] T. Otsu and A. Matsumoto, “Controlled synthesis of polymers using the iniferter technique: developments in living radical polymerization,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 136, pp. 75–137, 1998.

[25] A. Kuriyama and T. Otsu, “Polymer design iniferter technique in radical polymerization: Synthesis of AB and ABA block copolymers containing random and alternating copolymer sequences,” *Polym. J.*, vol. 17, no. 1, pp. 97–104, 1985.

[26] A. Kuriyama and T. Otsu, “Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with a Tetrafunctional Photoiniferter: Synthesis of a Star Polymer,” *Polym. J.*, vol. 16, no. 6, pp. 511–514, 1984.

[27] Y. Nemoto, Y. M. Zhou, E. Tatsumi, and Y. Nakayama, “Photoinduced cross-linking of star vector for improvement of gene transfer efficiency,” *Bioconjug. Chem.*, vol. 19, no. 12, pp. 2513–2519, 2008.

[28] K. Ishizu, Y. Ohta, and S. Kawauchi, “Kinetics of hyperbranched polystyrenes by free radical polymerization of photofunctional inimer,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 9, pp. 3781–3784, 2002.

[29] K. Ishizu, Y. Ohta, and S. Kawauchi, “Degree of branching of hyperbranched polystyrenes via a controlled radical mechanism of an inimer: Determination by a kinetic approach,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 5, pp. 1810–1815, 2005.

[30] K. Ishizu, A. Mori, and T. Shibuya, “Synthesis of alternating hyperbranched copolymers using photofunctional inimer via living radical mechanism,” *Polymer (Guildf).*, vol. 42, no. 18, pp. 7911–7914, 2001.

[31] K. Ishizu, T. Shibuya, and S. Kawauchi, “Kinetics on formation of hyperbranched poly(ethyl methacrylate) via a controlled radical mechanism of photofunctional inimer,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 10, pp. 3505–3510, 2003.

[32] T. Otsu, “Synthesis, Reactivity, and Role of 4-Vinylbenzyl N,N-Diethyldithiocarbamate as a Monomer-Iniferter in Radical Polymerization,” *Macromolecules*, vol. 19, pp. 287–290, 1986.

[33] D. Gromadzki, R. Makuška, M. Netopilík, P. Holler, J. Lokaj, M. Janata, and P. Štěpánek, “Comb copolymers of polystyrene-poly(tert-butyl (meth)acrylate) prepared by combination of nitroxide mediated polymerization and photoinduced iniferter technique,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 1, pp. 59–71, 2008.

[34] B. De Boer, H. K. Simon, M. P. L. Werts, E. W. Van Der Vegte, and G. Hadziioannou, “`Living’ free radical photopolymerization initiated from surface-grafted iniferter monolayers,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 2, pp. 349–356, 2000.

[35] Y. Nakayama and T. Matsuda, “Surface macromolecular microarchitecture design: biocompatible surfaces via photo-block-graft copolymerization using N,N-diethyldithiocarbamate,” *Langmuir*, vol. 15, no. 17, pp. 5560–5566, 1999.

[36] Y. Nakayama, M. Miyamura, Y. Hirano, K. Goto, and T. Matsuda, "Preparation of poly(ethylene glycol)-polystyrene block copolymers using photochemistry of dithiocarbamate as a reduced cell-adhesive coating material," *Biomaterials*, vol. 20, no. 10, pp. 963–970, 1999.

[37] D. J. Dyer, "Photoinitiated synthesis of grafted polymers," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 197, no. 1, pp. 47–65, 2006.

[38] T. Matsuda and Y. Nakayama, "Surface Macromolecular Architectural Designs Using Photo-Graft Copolymerization Based on Photochemistry of Benzyl N,N-Diethyldithiocarbamate," *Macromolecules*, vol. 99, no. 96, pp. 8622–8630, 1996.

[39] K. T. Haraldsson, J. B. Hutchison, R. P. Sebra, B. T. Good, K. S. Anseth, and C. N. Bowman, "3D polymeric microfluidic device fabrication via contact liquid photolithographic polymerization (CLiPP)," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 113, no. 1, pp. 454–460, 2006.

[40] J. B. Hutchison, J. B. Hutchison, K. T. Haraldsson, K. T. Haraldsson, B. T. Good, B. T. Good, R. P. Sebra, R. P. Sebra, N. Luo, N. Luo, K. S. Anseth, K. S. Anseth, C. N. Bowman, and C. N. Bowman, "Robust polymer microfluidic device fabrication via contact liquid photolithographic polymerization (CLiPP).," *Lab Chip*, vol. 4, no. 6, pp. 658–662, 2004.

[41] N. Luo, J. B. Hutchison, K. S. Anseth, and C. N. Bowman, "Surface-initiated photopolymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate on a diethyldithiocarbamate-mediated polymer substrate," *Macromolecules*, vol. 35, no. 7, pp. 2487–2493, 2002.

[42] J. H. Ward, R. Bashir, and N. A. Peppas, "Micropatterning of biomedical polymer surfaces by novel UV polymerization techniques," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 56, no. 3, pp. 351–360, 2001.

[43] N. A. Peppas and J. H. Ward, "Biomimetic materials and micropatterned structures using iniferters," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 56, no. 11, pp. 1587–1597, 2004.

[44] S. R. Turner and R. W. Blevins, "Photoinitiated block copolymer formation using dithiocarbamate free radical chemistry," *Macromolecules*, vol. 23, no. 6, pp. 1856–1859, 1990.

[45] P. Lambrinos, M. Tardi, A. Polton, and P. Sigwalt, "The mechanism of the polymerization of n.butyl acrylate initiated with N,N-diethyl dithiocarbamate derivatives," *Eur. Polym. J.*, vol. 26, no. 10, pp. 1125–1135, 1990.

[46] J. D. Manga, A. Polton, M. Tardi, and P. Sigwalt, "'Living' Character of the Polymerization of Butyl Acrylate Initiated by a Model N,N-Diethyldithiocarbamate," *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 32, no. sup1, pp. 695–703, 1995.

[47] J. D. Manga, A. Polton, M. Tardi, and P. Sigwalt, “Mechanism of the Polymerization of n-Butyl Acrylate Initiated by N,N-Diethyldithiocarbamate Derivatives . Part 1 . Photolysis of Butyl-2-(N,N-diethyldithiocarbamyl) propionate and Oligomerization of Butyl Acrylate,” *Polym. Int.*, vol. 45, pp. 14–21, 1998.

[48] J. D. Manga, A. Polton, M. Tardi, and P. Sigwalt, “Mechanism of the Polymerization of n-Butyl Acrylate Initiated by N,N-Diethyldithiocarbamate Derivatives. Part 2. Investigation of the Reaction Mechanism,” *Polym. Int.*, vol. 45, pp. 243–254, 1998.

[49] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, “Controlled/‘living’ radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 20, pp. 5614–5615, 1995.

[50] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, “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*, vol. 28, no. 5, pp. 1721–1723, 1995.

[51] K. Matyjaszewski and J. Xia, “Atom Transfer Radical Polymerization,” *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 9, pp. 2921–2990, 2001.

[52] M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, “Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization,” *Chem Rev*, vol. 101, pp. 3689–3745, 2001.

[53] V. Percec and B. Barboiu, “‘Living’ Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuVbpyLCl,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 23, pp. 7970–7972, 1995.

[54] D. M. Haddleton, C. B. Jasieczek, M. J. Hannon, and A. J. Shooter, “Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper(I) complexes,” vol. 9297, no. 96, pp. 2190–2193, 1997.

[55] T. E. Patten and K. Matyjaszewski, “Copper(I)-catalyzed atom transfer radical polymerization,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 32, no. 10, pp. 895–903, 1999.

[56] T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, “Iron(II) chloride complex for living radical polymerization of methyl methacrylate,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 16, pp. 4507–4510, 1997.

[57] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, and N. E. Mcdermott, “Controlled /‘ Living ’ Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes 1,” vol. 9297, no. 1, pp. 8161–8164, 1997.

[58] T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, "Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex: Formation of Polymers with Controlled Molecular Weights and Very Narrow Distributions," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 1070–1072, 1996.

[59] C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, and P. Teyssié, "Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides," *Macromolecules*, vol. 29, no. 27, pp. 8576–8582, 1996.

[60] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, "Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 2249–2253, 1997.

[61] Z. Guan and B. Smart, "A Remarkable Visible Light Effect on Atom-Transfer Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 6904–6906, 2000.

[62] Y. Kwak and K. Matyjaszewski, "Photoirradiated atom transfer radical polymerization with an alkyl dithiocarbamate at ambient temperature," *Macromolecules*, vol. 43, no. 12, pp. 5180–5183, 2010.

[63] J. W. Moffett and R. G. Zika, "Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 8, pp. 804–810, 1987.

[64] P. Natarajan and G. Ferraudi, "Photochemical Properties of Copper(11)-Amino Acid Complexes," *Inorg. Chem*, vol. 20, pp. 3708–3712, 1981.

[65] P. Natarajan and C. Namasivayam, "Kinetics of Photopolymerization of Acrylamide Initiated by Copper (II)-Bis (amino Acid) Chelates in aqueous solution," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 21, pp. 1385–1400, 1983.

[66] M. A. Tasdelen, M. Uygun, and Y. Yagci, "Photoinduced controlled radical polymerization," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 32, no. 1, pp. 58–62, 2011.

[67] M. A. Tasdelen, M. Uygun, and Y. Yagci, "Photoinduced controlled radical polymerization in methanol," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 211, no. 21, pp. 2271–2275, 2010.

[68] M. A. Tasdelen, M. Ciftci, and Y. Yagci, "Visible light-induced atom transfer radical polymerization," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 213, no. 13, pp. 1391–1396, 2012.

[69] S. Dadashi-Silab, M. A. Tasdelen, A. M. Asiri, S. B. Khan, and Y. Yagci, "Photoinduced atom transfer radical polymerization using semiconductor nanoparticles," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 35, no. 4, pp. 454–459, 2014.

[70] M. Ciftci, M. A. Tasdelen, and Y. Yagci, "Sunlight induced atom transfer radical polymerization by using dimanganese decacarbonyl," *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 600–606, 2014.

[71] J. Mosnáček and M. Ilčíková, “Photochemically mediated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using ppm amounts of catalyst,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 15, pp. 5859–5865, 2012.

[72] D. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard, and K. Matyjaszewski, “Visible Light and Sunlight Photoinduced ATRP with ppm of Cu Catalyst,” *ACS Macro Lett.*, vol. 1, no. 10, pp. 1219–1223, 2012.

[73] A. Anastasaki, V. Nikolaou, Q. Zhang, J. Burns, S. R. Samanta, C. Waldron, A. J. Haddleton, R. McHale, D. Fox, V. Percec, P. Wilson, and D. M. Haddleton, “Copper(II)/tertiary amine synergy in photoinduced living radical polymerization: Accelerated synthesis of ω-functional and α,ω-heterofunctional poly(acrylates),” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 3, pp. 1141–1149, 2014.

[74] A. Anastasaki, V. Nikolaou, A. Simula, J. Godfrey, M. Li, G. Nurumbetov, P. Wilson, and D. M. Haddleton, “Expanding the Scope of the Photoinduced Living Radical Polymerization of Acrylates in the Presence of CuBr 2 and Me 6 -Tren,” *Macromolecules*, vol. 47, pp. 3852–3859, 2014.

[75] T. G. Ribelli, D. Konkolewicz, S. Bernhard, and K. Matyjaszewski, “How are Radicals (Re)Generated in Photochemical ATRP?,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 13303–13312, 2014.

[76] B. P. Fors and C. J. Hawker, “Control of a living radical polymerization of methacrylates by light,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 35, pp. 8850–8853, 2012.

[77] X. Zhang, C. Zhao, Y. Ma, and H. Chen, “One-Pot Synthesis of PTFEMA- b -PMMA- b -PTFEMA by Controlled Radical Polymerization with a Difunctional Initiator in Conjugation with Photoredox Catalyst of Ir (ppy) 3 Under Visible Light,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, pp. 2624–2631, 2013.

[78] N. J. Treat, B. P. Fors, J. W. Kramer, M. Christianson, C. Y. Chiu, J. R. De Alaniz, and C. J. Hawker, “Controlled radical polymerization of acrylates regulated by visible light,” *ACS Macro Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 580–584, 2014.

[79] B. P. Fors, J. E. Poelma, M. S. Menyo, M. J. Robb, D. M. Spokoyny, J. W. Kramer, J. H. Waite, and C. J. Hawker, “Fabrication of unique chemical patterns and concentration gradients with visible light,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 38, pp. 14106–14109, 2013.

[80] S. Telitel, F. Dumur, S. Telitel, O. Soppera, M. Lepeltier, Y. Guillaneuf, J. Poly, F. Morlet-Savary, P. Fioux, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, and J. Lalevée, “Photoredox catalysis using a new iridium complex as an efficient toolbox for radical, cationic and controlled polymerizations under soft blue to green lights,” *Polym. Chem.*, pp. 613–624, 2014.

[81] N. V. Alfredo, N. E. Jalapa, S. L. Morales, A. D. Ryabov, R. Le Lagadec, and L. Alexandrova, "Light-driven living/controlled radical polymerization of hydrophobic monomers catalyzed by ruthenium(II) metalacycles," *Macromolecules*, vol. 45, no. 20, pp. 8135–8146, 2012.

[82] Y. Wang, X. Wang, and M. Antonietti, "Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 1, pp. 68–89, 2012.

[83] B. Kiskan, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, and Y. Yagci, "Mesoporous graphitic carbon nitride as a heterogeneous visible light photoinitiator for radical polymerization," *ACS Macro Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 546–549, 2012.

[84] N. J. Treat, H. Sprafke, J. W. Kramer, P. G. Clark, B. E. Barton, J. Read de Alaniz, B. P. Fors, and C. J. Hawker, "Metal-free atom transfer radical polymerization.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 16096–16101, 2014.

[85] J. Chiefari, Y. K. B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, and C. South, "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer : The RAFT Process We wish to report a new living free-radical polymer- ization of exceptional effectiveness and versatility . 1 The living character is conferred by ," vol. 9297, no. 98, pp. 5559–5562, 1998.

[86] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Living Radical Polymerization by the RAFT Process," *Aust. J. Chem.*, vol. 58, no. 6, pp. 379–410, 2005.

[87] C. L. McCormick and A. B. Lowe, "Aqueous RAFT polymerization: Recent developments in synthesis of functional water-soluble (Co)polymers with controlled structures," *Acc. Chem. Res.*, vol. 37, no. 5, pp. 312–325, 2004.

[88] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, and S. H. Thang, "Living Radical Polymerization with Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 6977–6980, 1999.

[89] M. Destarac, D. Charmot, X. Franck, and S. Z. Zard, "Dithiocarbamates as universal reversible addition- fragmentation chain transfer agents," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 21, pp. 1035–1039, 2000.

[90] J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, and S. H. Thang, "Radical Polymerization in Two Steps," *Macromolecules*, vol. 33, no. 2, pp. 243–245, 2000.

[91] R. Francis and A. Ajayaghosh, "Minimization of Homopolymer Formation and Control of Dispersity in Free Radical Induced Graft Polymerization Using Xanthate Derived Macro-photoinitiators," *Macromolecules*, vol. 33, no. 13, pp. 4699–4704, 2000.

[92] R. K. Bai, Y. Z. You, and C. Y. Pan, “60Co ??-irradiation-initiated ‘living’ free-radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 22, no. 5, pp. 315–319, 2001.

[93] J. F. Quinn, L. Barner, E. Rizzardo, and T. P. Davis, “Living free-radical polymerization of styrene under a constant source of ?? radiation,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 19–25, 2002.

[94] L. Barner, L. Barner, J. F. Quinn, J. F. Quinn, C. Barner-kowollik, C. Barner-kowollik, P. Vana, P. Vana, T. P. Davis, and T. P. Davis, “Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization initiated with c-radiation at ambient temperature: an overview,” *Eur. Polym. J.*, vol. 39, pp. 449–459, 2003.

[95] J. F. Quinn, L. Barner, T. P. Davis, S. H. Thang, and E. Rizzardo, “Living free radical polymerisation under a constant source of gamma radiation - An example of reversible addition-fragmentation chain transfer or reversible termination?,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, no. 12, pp. 717–721, 2002.

[96] Y. Z. You, C. Y. Hong, R. K. Bai, C. Y. Pan, and J. Wang, “Photo-initiated living free radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 203, no. 3, pp. 477–483, 2002.

[97] J. Quinn, L. Barner, C. Barner-Kowollik, E. Rizzardo, and T. P. Davis, “Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with ultraviolet radiation,” *Macromolecules*, vol. 35, pp. 7620–7627, 2002.

[98] L. Lu, N. Yang, and Y. Cai, “Well-controlled reversible addition-fragmentation chain transfer radical polymerisation under ultraviolet radiation at ambient temperature.,” *Chem. Commun. (Camb).*, no. 42, pp. 5287–5288, 2005.

[99] L. Lu, H. Zhang, N. Yang, and Y. Cai, “Toward Rapid and Well-Controlled Ambient Temperature RAFT Polymerization under UV-Vis Radiation : Effect of Radiation Wave Range,” *Macromolecules*, vol. 39, pp. 3770–3776, 2006.

[100] W. Jiang, L. Lu, and Y. Cai, “Highly efficient and well-controlled ambient temperature RAFT polymerization under solar radiation,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, no. 6, pp. 725–728, 2007.

[101] H. Yin, H. Zheng, L. Lu, P. Liu, and Y. Cai, “Highly efficient and well-controlled ambient temperature RAFT polymerization of glycidyl methacrylate under visible light radiation,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 45, no. 22, pp. 5091–5102, 2007.

[102] Y. Shi, H. Gao, L. Lu, and Y. Cai, “Ultra-fast RAFT polymerisation of poly(ethylene glycol) acrylate in aqueous media under mild visible light radiation at 25°C,” *Chem. Commun.*, no. 11, pp. 1368–1370, 2009.

[103] Y. Shi, G. Liu, H. Gao, L. Lu, and Y. Cai, "Effect of Mild Visible Light on Rapid Aqueous RAFT Polymerization of Water-Soluble Acrylic Monomers at Ambient Temperature: Initiation and Activation," *Macromolecules*, vol. 42, no. 12, pp. 3917–3926, 2009.

[104] C. Y. Hong, Y. Z. You, R. K. Bai, C. Y. Pan, and G. Borjihan, "Controlled polymerization of acrylic acid under 60Co irradiation in the presence of dibenzyl trithiocarbonate," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 39, no. 22, pp. 3934–3939, 2001.

[105] S. Muthukrishnan, E. H. Pan, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, D. Lewis, and L. Barner, "Ambient temperature RAFT polymerization of acrylic acid initiated with ultraviolet radiation in aqueous solution," *Macromolecules*, vol. 40, no. 9, pp. 2978–2980, 2007.

[106] G. Liu, H. Shi, Y. Cui, J. Tong, Y. Zhao, D. Wang, and Y. Cai, "Toward rapid aqueous RAFT polymerization of primary amine functional monomer under visible light irradiation at 25 °C," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 1176–1182, 2013.

[107] P. Millard, L. Barner, M. H. Stenzel, T. P. Davis, and C. Barner-kowollik, "RAFT Polymerization of N-Isopropylacrylamide and Acrylic Acid under g-Irradiation in Aqueous Media," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, pp. 821–828, 2006.

[108] K. Koumura, K. Satoh, and M. Kamigaito, "Mn2(CO)10-Induced RAFT Polymerization of Vinyl Acetate, Methyl Acrylate, and Styrene," *Polym. J.*, vol. 41, no. 8, pp. 595–603, 2009.

[109] X. Miao, J. Li, Z. Zhang, Z. Cheng, W. Zhang, J. Zhu, and X. Zhu, "Dimanganese decacarbonyl/2-cyanoprop-2-yl-1-dithionaphthalate: toward sunlight induced RAFT polymerization of MMA," *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 16, pp. 4641–4648, 2014.

[110] J. Xu, K. Jung, A. Atme, S. Shanmugam, and C. Boyer, "A robust and versatile photoinduced living polymerization of conjugated and unconjugated monomers and its oxygen tolerance," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 14, pp. 5508–5519, 2014.

[111] C. K. Prier, D. A. Rankic, and D. W. C. MacMillan, "Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: Applications in organic synthesis," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 7, pp. 5322–5363, 2013.

[112] S. Shanmugam, J. Xu, and C. Boyer, "Photoinduced Electron Transfer − Reversible Addition − Fragmentation Chain Transfer (PET-RAFT) Polymerization of Vinyl Acetate and N - Vinylpyrrolidinone: Kinetic and Oxygen Tolerance Study," *Macromolecules*, vol. 47, pp. 4930–4942, 2014.

[113] J. Xu, K. Jung, and C. Boyer, "Oxygen Tolerance Study of Photoinduced Electron Transfer–Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (PET-RAFT) Polymerization Mediated by Ru(bpy) 3Cl2," *Macromolecules*, vol. 47, no. 13, pp. 4217–4229, 2014.

[114] J. M. R. Narayanam and C. R. J. Stephenson, “Visible light photoredox catalysis: applications in organic synthesis.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 1, pp. 102–113, 2011.

[115] T. P. Yoon, M. A. Ischay, and J. Du, “Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis.,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 7, pp. 527–532, 2010.

[116] D. L. Versace, J. Cerezo Bastida, C. Lorenzini, C. Cachet-Vivier, E. Renard, V. Langlois, J. P. Malval, J. P. Fouassier, and J. Lalevée, “A tris(triphenylphosphine)ruthenium(II) complex as a UV photoinitiator for free-radical polymerization and in situ silver nanoparticle formation in cationic films,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 22, pp. 8808–8815, 2013.

[117] J. Lalevée, N. Blanchard, M. A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, and J. P. Fouassier, “Household LED irradiation under air: Cationic polymerization using iridium or ruthenium complex photocatalysts,” *Polym. Bull.*, vol. 68, no. 2, pp. 341–347, 2012.

[118] J. Xu, S. Shanmugam, H. T. Duong, and C. Boyer, “Organo-photocatalysts for photoinduced electron transfer-reversible addition–fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization,” *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 31, pp. 5615–5624, 2015.

[119] S. Shanmugam, J. Xu, and C. Boyer, “Utilizing the electron transfer mechanism of chlorophyll a under light for controlled radical polymerization,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 1341–1349, 2015.

[120] M. Oka and M. Tatemoto, “Vinylidene Fluoride - Hexafluoropropylene copolymer having terminal iodines,” *W. J. Bailey al. (eds.), Contemp. Top. Polym. Sci. © Plenum Press. New York*, pp. 763–777, 1984.

[121] G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, and B. Boutevin, “Use of iodocompounds in radical polymerization,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 3936–3962, 2006.

[122] K. Koumura, K. Satoh, and M. Kamigaito, “Manganese-Based Controlled / Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate , Methyl Acrylate , and Styrene : Highly Active , Versatile , and Photoresponsive Systems,” *Macromolecules*, vol. 41, pp. 7359–7367, 2008.

[123] E. O. Brimm, M. A. Lynch, and W. J. Sesny, “Preparation and Properties of Manganese Carbonyl,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 6, pp. 3831–3835, 1954.

[124] M. C. Iovu and K. Matyjaszewski, “Controlled/living radical polymerization of vinyl acetate by degenerative transfer with alkyl iodides,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 25, pp. 9346–9354, 2003.

[125] K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, and Y. Okamoto, “Iodine Transfer Radical Polymerization of Vinyl Acetate in Fluoroalcohols for Simultaneous Control of Molecular Weight ,” *Macromolecules*, vol. 39, pp. 4054–4061, 2006.

[126] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J.-S. Wang, "Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 2093–2095, 1995.

[127] S. G. Gaynor, J. Wang, and K. Matyjaszewski, "Controlled Radical Polymerization by Degenerative Transfer: Effect of the Structure of the Transfer Agent," *Macromolecules*, vol. 28, no. 24, pp. 8051–8056, 1995.

[128] M. Kamigaito, K. Satoh, and K. Koumura, "Mn2(CO)10-Induced Controlled/Living Radical Copolymerization of Vinyl Acetate and Methyl Acrylate: Spontaneous Formation of Block Copolymers Consisting of Gradient and Homopolymer Segments," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 47, pp. 1343–1353, 2009.

[129] K. Koumura, K. Satoh, and M. Kamigaito, "Mn2(CO)10-Induced Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Acrylate and 1-Hexene in Fluoroalcohol: High α-Olefin Content Copolymers with Controlled Molecular Weights," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 2497–2504, 2009.

[130] A. D. Asandei, O. I. Adebolu, and C. P. Simpson, "Mild-temperature Mn2(CO)10-photomediated controlled radical polymerization of vinylidene fluoride and synthesis of well-defined poly(vinylidene fluoride) block copolymers.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 14, pp. 6080–6083, 2012.

[131] S. Yamago, K. Iida, and J. I. Yoshida, "Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations. Synthesis of functionalized polystyrenes and end-group modifications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 12, pp. 2874–2875, 2002.

[132] S. Yamago, K. Iida, and J. I. Yoshida, "Tailored synthesis of structurally defined polymers by organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP): Synthesis of poly(meth)acrylate derivatives and their di- and triblock copolymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 46, pp. 13666–13667, 2002.

[133] S. Yamago, "Precision polymer synthesis by Degenerative transfer controlled/living radical polymerization using organotellurium, organostibine, and organobismuthine Chain-Transfer agents," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 11, pp. 5051–5068, 2009.

[134] S. Yamago, Y. Ukai, A. Matsumoto, and Y. Nakamura, "Organotellurium-mediated controlled/living radical polymerization initiated by direct C-Te bond photolysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 2100–2101, 2009.

[135] S. Yamago and Y. Nakamura, "Recent progress in the use of photoirradiation in living radical polymerization," *Polymer (Guildf).*, vol. 54, no. 3, pp. 981–994, 2013.

[136] E. Mishima, T. Tamura, and S. Yamago, "Controlled copolymerization of 1-octene and (meth)acrylates via organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP)," *Macromolecules*, vol. 45, no. 22, pp. 8998–9003, 2012.

[137] E. Mishima, T. Tamura, and S. Yamago, “Controlled Copolymerization of Acrylate and 6-Methyleneundecane by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP),” *Macromolecules*, vol. 45, no. 7, pp. 2989–2994, 2012.

[138] E. Mishima and S. Yamago, “Controlled random and alternating copolymerization of (meth)acrylates, acrylonitrile, and (meth)acrylamides with vinyl ethers by organotellurium-, organostibine-, and organobismuthine-mediated living radical polymerization reactions,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 50, no. 11, pp. 2254–2264, 2012.

[139] B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, and M. Fryd, “Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, pp. 7943–7944, 1994.

[140] A. Debuigne, J.-R. Caille, and R. Jérôme, “Highly efficient cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate.,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44, no. 7, pp. 1101–1104, 2005.

[141] M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jerome, and A. Debuigne, “Insight into Organometallic-Mediated Radical Polymerization,” *Polym. Rev.*, vol. 51, no. 2, pp. 188–213, 2011.

[142] Y. Zhao, M. Yu, S. Zhang, Z. Wu, Y. Liu, C.-H. Peng, and X. Fu, “A Well-defined Versatile Photoinitiator (salen)Co-CO2CH3 for Visible Light Initiated Living/Controlled Radical Polymerization,” *Chem. Sci.*, vol. 6, pp. 2979–2988, 2015.

[143] A. Debuigne, M. Schoumacher, N. Willet, R. Riva, X. Zhu, S. Rütten, C. Jérôme, and C. Detrembleur, “New functional poly(N-vinylpyrrolidone) based (co)polymers via photoinitiated cobalt-mediated radical polymerization,” *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 12703–12705, 2011.

[144] C. Detrembleur, D.-L. Versace, Y. Piette, M. Hurtgen, C. Jérôme, J. Lalevée, and A. Debuigne, “Synthetic and mechanistic inputs of photochemistry into the bis-acetylacetonatocobalt-mediated radical polymerization of n-butyl acrylate and vinyl acetate,” *Polym. Chem.*, vol. 3, pp. 1856–1866, 2012.

[145] X. Miao, W. Zhu, Z. Zhang, W. Zhang, X. Zhu, and J. Zhu, “Photo-induced cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 551–557, 2014.

[146] Y. Zhao, M. Yu, and X. Fu, “Photo-cleavage of the cobalt-carbon bond: visible light-induced living radical polymerization mediated by organo-cobalt porphyrins.,” *Chem. Commun.*, vol. 49, pp. 5186–5188, 2013.

[147] Y. Zhao, M. Yu, S. Zhang, Y. Liu, and X. Fu, “Visible Light Induced Living/Controlled Radical Polymerization of Acrylates Catalyzed by Cobalt Porphyrins,” *Macromolecules*, vol. 47, pp. 6238–6245, 2014.

[148] J. C. Scaiano, T. J. Connolly, N. Mohtat, and C. N. Pliva, "Exploratory study of the quenching of photosensitizers by initiators of free radical 'living' polymerization," *Can. J. Chem.*, vol. 75, pp. 92–97, 1997.

[149] S. Hu, J. H. Malpert, X. Yang, and D. C. Neckers, "Exploring chromophore tethered aminoethers as potential photoinitiators for controlled radical polymerization," *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 2, pp. 445–452, 2000.

[150] A. Goto, J. C. Scaiano, and L. Maretti, "Photolysis of an alkoxyamine using intramolecular energy transfer from a quinoline antenna--towards photo-induced living radical polymerization.," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 833–835, 2007.

[151] E. Yoshida, "Photo-living radical polymerization of methyl methacrylate by a nitroxide mediator," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, no. 14–15, pp. 1663–1666, 2008.

[152] E. Yoshida, "Photo-living radical polymerization of methyl methacrylate by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in the presence of a photo-acid generator," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 287, no. 7, pp. 767–772, 2009.

[153] E. Yoshida, "Synthesis of poly(methyl methacrylate)-block-poly(tetrahydrofuran) by photo-living radical polymerization using a 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl macromediator," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 287, no. 12, pp. 1417–1424, 2009.

[154] E. Yoshida, "Nitroxide-mediated photo-living radical polymerization of vinyl acetate," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 288, no. 1, pp. 73–78, 2010.

[155] E. Yoshida, "Photo-living radical polymerization of methyl methacrylate using alkoxyamine as an initiator," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 288, no. 1, pp. 7–13, 2010.

[156] E. Yoshida, "Elucidation of Acceleration Mechanisms by a Photosensitive Onium Salt for Nitroxide-Mediated Photocontrolled / Living Radical Polymerization," *Open J. Polym. Chem.*, vol. 4, pp. 47–55, 2014.

[157] J. Su, X. Liu, J. Hu, Q. You, Y. Cui, and Y. Chen, "Photo-induced controlled radical polymerization of methyl methacrylate mediated by photosensitive nitroxides," *Polym. Int.*, vol. 64, pp. 867–874, 2015.

[158] Y. Guillaneuf, D. Bertin, D. Gigmes, D. L. Versace, J. Lalevée, and J. P. Fouassier, "Toward nitroxide-mediated photopolymerization," *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2204–2212, 2010.

[159] D. L. Versace, J. Lalevée, J. P. Fouassier, Y. Guillaneuf, D. Bertin, and D. Gigmes, "Photodissociation rate constants of new light sensitive alkoxyamines," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 31, no. 15, pp. 1383–1388, 2010.

[160] Y. Guillaneuf, D. L. Versace, D. Bertin, J. Lalevée, D. Gigmes, and J. P. Fouassier, “Importance of the position of the chromophore group on the dissociation process of light sensitive alkoxyamines,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 31, no. 21, pp. 1909–1913, 2010.

[161] D.-L. Versace, Y. Guillaneuf, D. Bertin, J. P. Fouassier, J. Lalevée, and D. Gigmes, “Structural effects on the photodissociation of alkoxyamines.,” *Org. Biomol. Chem.*, vol. 9, no. 8, pp. 2892–2898, 2011.

Chapitre II

Alcoxyamines photosensibles à base du chromophore benzophénone

Sommaire

I. Introduction 86
II. Le chromophore benzophénone, pourquoi ? 86
II. 1. Choix du chromophore 86
II. 2. Photochimie de la benzophénone 87
II. 3. Mécanisme de photoamorçage en présence de la benzophénone 88
III. Développement de la NMP2 90
IV. Objectifs 95
V. Synthèse des alcoxyamines 96
V. 1. Rappel bibliographique : Synthèse des nitroxydes et des alcoxyamines 96
V. 2. Nitroxydes et alcoxyamines ciblées 104
V. 3. Synthèse des nitroxydes **NO1'** et **NO2'** 105
V. 4. Déprotection des nitroxydes 107
V. 5. Synthèse des alcoxyamines 108
VI. Etude physico-chimique des alcoxyamines 109
VI. 1. Rappel bibliographique : Relation structure réactivité 109
VI. 2. Paramètres physico-chimiques des alcoxyamines cibles 115
VI. 3. Etude Physico-chimique sous irradiation des alcoxyamines 118
VII. Photopolymérisation en solution 130
VII. 1. Photopolymérisation de l'acrylate de butyle 130
VII. 2. Photopolymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène 131
VIII. Photopolymérisation de surface: Microstructuration 132
VIII. 1. Microstructuration 133
VIII. 2. Fabrication de motifs par écriture laser 135
IX. Conclusion 137
X. Bibliographie 139

I. INTRODUCTION

Ce chapitre décrit les travaux que nous avons réalisés sur la synthèse et l'étude d'alcoxyamines photosensibles portant un chromophore benzophénone. Afin de justifier le choix de ce chromophore un rappel sur ses propriétés physico-chimiques sera effectué.

II. LE CHROMOPHORE BENZOPHENONE, POURQUOI ?

II. 1. CHOIX DU CHROMOPHORE

La benzophénone est un chromophore qui appartient à la famille des cétones aromatiques [1]. Ce composé particulièrement efficace dans la mise en œuvre de réactions photochimiques se distingue également par un faible coût de revient.

Le spectre UV-Vis de la benzophénone présente deux bandes d'absorption majoritaire. La plus importante se situe à 250 nm et correspond à une transition énergétique π-π*. La seconde transition à 350 nm et correspond à une transition énergétique n- π* (Figure II. 1). En solution dans le cyclohexane, les coefficients d'extinction molaire de la benzophénone sont de 20000 $L.mol^{-1}cm^{-1}$ et 300 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ à 250 nm et à 350 nm respectivement.

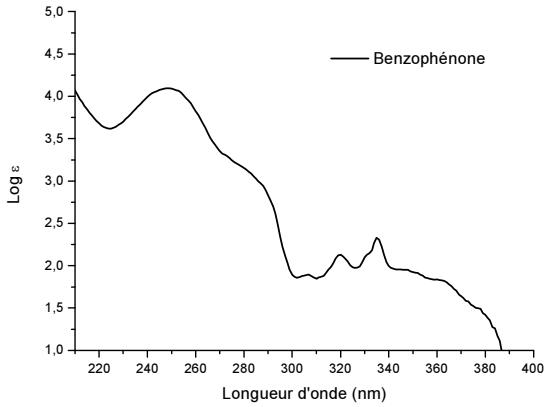


Figure II. 1. Spectre d'absorption de la benzophénone dans le cyclohexane

II. 2. PHOTOCHIMIE DE LA BENZOPHENONE

Sous irradiation, le chromophore passe de son état fondamental (S_o) à un état singulet excité de plus haute énergie que l'on appelle S_1 [1], [2]. Ensuite, il existe plusieurs voies de désexcitation de S_1 :

- Par retour à l'état fondamental sans émission de lumière,
- Par fluorescence, le chromophore se désexcite en réémettant un rayonnement à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde d'excitation,
- Par un croisement inter-système vers un état triplet T. La majorité des chromophores passent en premier vers un état triplet T_2 instable avant de passer vers un état triplet T_1 beaucoup plus stable. Au niveau de cet état T_1, le chromophore peut se désexciter par un procédé radiatif (phosphorescence) ou non radiatif.

Le comportement photochimique de la benzophénone a largement été décrit dans la littérature. De nombreuse valeurs de constantes de vitesse de réaction entre la benzophénone et divers substrats sont ainsi accessibles [1]. La benzophénone est un photoamorceur de type Norrish II.

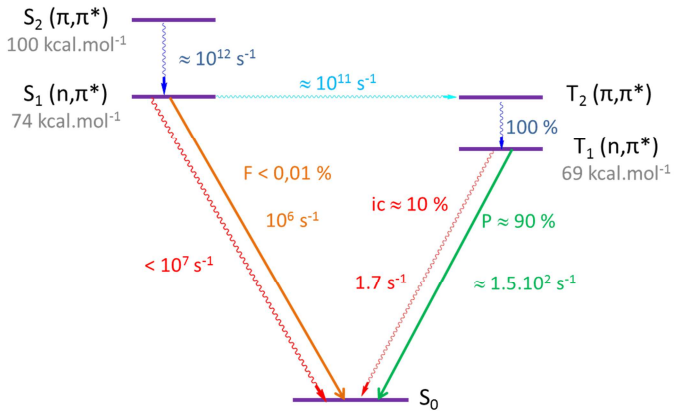


Figure II. 2. Diagramme des états excités de la benzophénone à 77 K

Sous rayonnement lumineux, la benzophénone passe de son état fondamental S_0 à un état excité S_1 (74 kcal.mol^{-1}) par une transition n-π* (Figure II. 3). Il existe un état singulet excité S_2 instable de plus haute énergie (100 kcal.mol^{-1}) résultant d'une transition π-π*, qui évolue ensuite vers l'état singulet S_1.

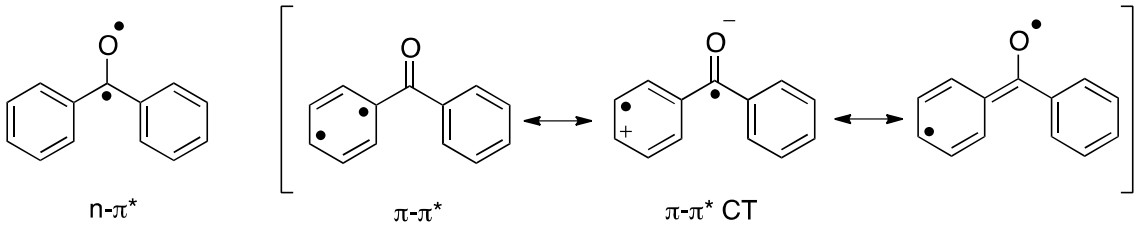


Figure II. 3. Etats triplets de la benzophénone (adaptée de [3])

L'état excité S_1 a une durée de vie de 10 ps [1]. Très peu fluorescent, il passe à un état triplet T_2 (π-π*) proche en énergie (74 kcal.mol^{-1}) par un croisement inter-système. Cet état triplet T_2 est converti ensuite en un état triplet de T_1 (n-π*) de plus basse énergie (69 kcal.mol^{-1}). Le rendement quantique du passage S_1 à T_1 est proche de 100 % (Figure II. 2). En l'absence de réactions chimiques, ce chromophore retourne à l'état fondamental par conversion interne car la phosphorescence est quasi inexistante à température ambiante tandis qu'à 77 K, elle est majoritaire avec un rendement quantique de 90 %.

II. 3. Mecanisme de photoamorçage en presence de la benzophenone

A l'état triplet excité T_1, la benzophénone, photoamorceur de type II, se comporte comme un biradical et réagit généralement par arrachement d'un atome d'hydrogène sur un co-amorceur. C'est le radical issu du co-amorceur qui amorce alors la polymérisation (Figure II. 4) [1], [2].

Le transfert d'hydrogène entre la benzophénone à l'état excité (biradical) et le co-amorceur peut être direct ou indirect. Dans ce cas, il y a transfert d'électron entre la benzophénone et le co-amorceur suivi d'un transfert de proton. L'obtention d'un des deux mécanismes est liée aux propriétés redox des réactifs en présence.

Les donneurs d'hydrogène les plus connus sont les amines, les alcools, les éthers, les silanes, les boranes ou encore les hydrocarbures. Pour les amines et les thiols, le procédé se déroule selon une oxydation de l'amine formant un complexe de transfert de charge, suivi par un transfert de proton (Figure II. 4).

L'efficacité de ce procédé dépend de plusieurs facteurs :

- La constante de transfert d'électron,
- La capacité du complexe à transfert de charge à subir un transfert de proton,
- Les réactions de désactivation de l'état excité du photoamorceur.

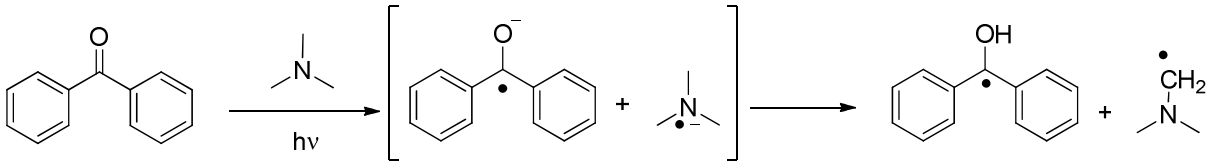


Figure II. 4. Transfert d'hydrogène entre la benzophénone et une amine comme co-amorceur

Le transfert d'hydrogène peut également être direct en présence d'un donneur d'hydrogène. Le donneur d'hydrogène peut être aussi une chaîne polymère possédant un hydrogène labile. Ce procédé dépend également de différents facteurs :

- La constante de transfert d'hydrogène et la régiosélectivité du procédé,
- Les réactions secondaires des radicaux cétyles et,
- Les réactions de désactivation de l'état excité du photoamorceur.

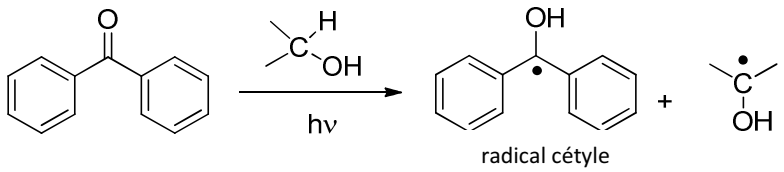


Figure II. 5. Transfert d'hydrogène entre la benzophénone et un alcool comme co-amorceur

Le tableau II. 1 rassemble les différentes familles de donneurs d'hydrogène ainsi que les constantes de vitesse d'arrachement de l'hydrogène correspondant et le mécanisme impliqué dans ce transfert.

D'après l'analyse de ces données, les amines sont les meilleurs donneurs d'hydrogène avec une constante de vitesse d'arrachement k_H plus de 10 fois supérieure au silane et mille fois supérieure aux alcools.

Donneur d'hydrogène	k_H (^{3}BP) in 10^7 ($mol^{-1}.l.s^{-1}$)	BDE (X-H) $kcal.mol^{-1}$	Mécanisme
Triéthylamine	310	~91	e^- puis H^+
Mercaptobenzoxazole	150	-	e^- puis H^+
Isopropanol	0.16	-	Transfert d'hydrogène
Tris(triméthylsilyl)silane	10.2	~80	Transfert d'hydrogène
Tris(triméthylsilyl)germane	105	~75	Transfert d'hydrogène
Ph_3Sn-H	46	~73	Transfert d'hydrogène
$Et_3N \rightarrow BH_3$	9.1	~100	Transfert d'hydrogène

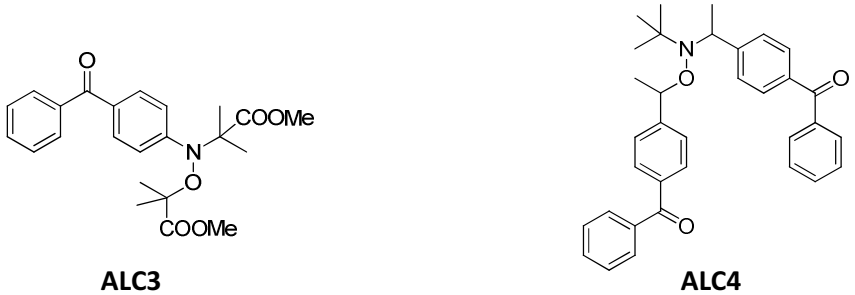
Tableau II. 1. Donneurs d'hydrogène et constantes d'arrachement à l'état triplet de la benzophénone (adapté de [2])

Le système benzophénone/amine est largement utilisé comme système de photoamorçage pour la préparation de nombreux matériaux polymères [4], [5]. En résumé, la benzophénone est un chromophore particulièrement performant pour déclencher des réactions photochimiques. De plus, de nombreux dérivés fonctionnels de la benzophénone sont disponibles commercialement où déjà décrits dans la littérature. Ces caractéristiques nous ont conduits à considérer la benzophénone comme un chromophore de choix pour conférer un caractère photosensible à des alcoxyamines.

III. DEVELOPPEMENT DE LA NMP2

Forte de son expérience en polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP), l'équipe de Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) en collaboration avec l'équipe du professeur Lalevée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) s'est intéressée à l'extrapolation de la NMP thermique à un mode d'activation photochimique. Inspirée par les travaux de Neckers [6] et Scaiano [7] présentés au chapitre I, les travaux préliminaires menés au sein du laboratoire ont consisté à explorer le concept de NMP2 (Nitroxide Mediated PhotoPolymerization) à partir d'alcoxyamines photosensibles [8]–[12].

La première approche du groupe a été de préparer des alcoxyamines photosensibles possédant un chromophore benzophénone à proximité de la fonction alcoxyamine N-O-C. Ainsi les alcoxyamines **ALC3** et **ALC4** présentées (figure II. 6) ont été synthétisées et utilisées pour la photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle (**ALC3**). Typiquement, les réactions ont été réalisées dans un tube de 1 mm de diamètre à température ambiante et irradiées par une lampe UV (Xenon-Mercure, 200W).



ALC3 **ALC4**

Figure II. 6. Alcoxyamines photo-sensibles proposées

Quel que soit l'alcoxyamine utilisée, une évolution linéaire du $\ln[M]_0/[M]$ et des masses molaires en fonction de la conversion ont été obtenues (Figure II. 7). De manière très intéressante, il faut noter que 80% de conversion sont atteints en seulement 500 secondes d'irradiation. Toutefois, les dispersités sont élevées (supérieures à 2) ce qui montre que le contrôle est certainement perfectible.

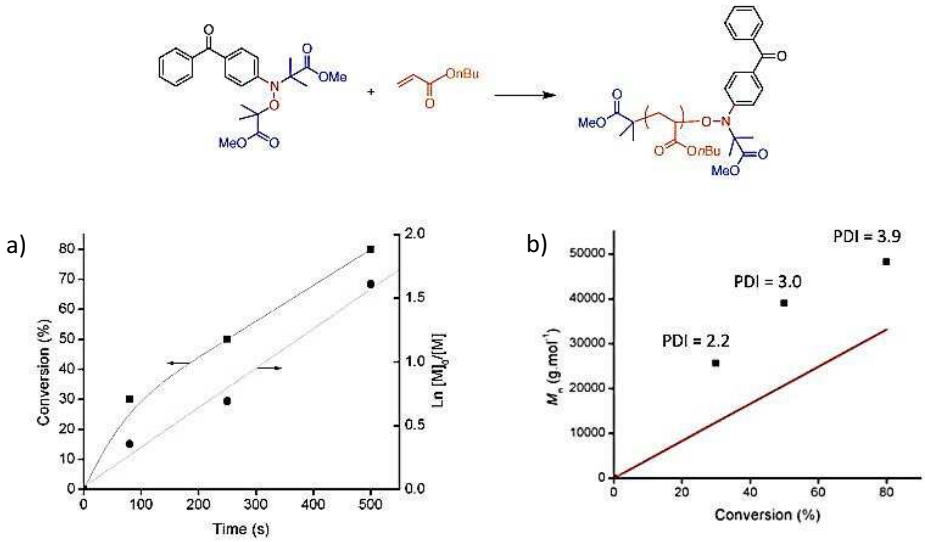


Figure II. 7. a) Evolution cinétique en fonction du temps et b) évolutions des masses molaires et des dispersités en fonction de la conversion pour la photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle avec ALC3 (1% w/w avec Mn visée = 41300 g.mol^{-1} à 100% de conversion) (adaptée de [8])

Le caractère vivant du poly(acrylate de *n*-butyle) ainsi préparé a par ailleurs été mis en évidence lors d'un test de réamorçage sur de l'acrylate de *n*-butyle. Sur la figure II. 8, le déplacement de la trace GPC des masses molaires avant et après amorçage montre clairement que les chaînes du poly(acrylate de *n*-butyle) après la première séquence de NMP2 présentent un caractère vivant. Toutefois ce caractère vivant est seulement partiel car il demeure après réamorçage une traînée aux niveaux des faibles masses molaires.

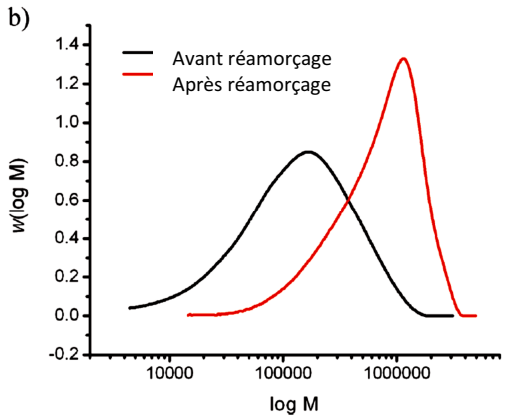


Figure II. 8. Distribution des masses molaires avant (Mn = 64000 g.mol^{-1}, PDI = 3.3) et après réamorçage (Mn = 425000 g.mol^{-1}, PDI = 2.2) de l'acrylate de *n*-butyle avec ALC3 (adaptée de [8])

Afin d'expliquer cette perte de contrôle une étude par RPE de la photodécomposition de l'alcoxyamine **ALC3** a été conduite. L'analyse des spectres obtenus a montré l'existence de plusieurs espèces radicalaire résultantes d'une compétition entre la réaction d'homolyse de la liaison NO-C et celle de la liaison N-OC (Figure II. 9). Ainsi, ce phénomène conduit à la perte d'agent nitroxyde-contrôleur au cours de la polymérisation et crée de nouvelles espèces radicalaires (aminyle et alcoxyle) susceptibles d'altérer la qualité du contrôle de la polymérisation.

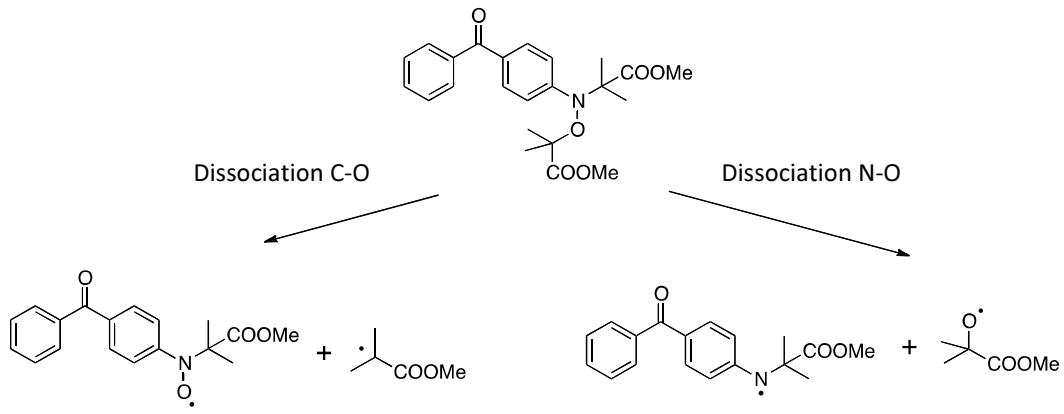


Figure II. 9. Compétition entre les ruptures des liaisons NO-C et N-OC pour ALC3 (adaptée de [8])

Cette absence de sélectivité sur l'homolyse de la liaison NO-C a été confirmée par calculs DFT (density functional theory) où une faible différence d'énergie de dissociation de liaison (BDE) 20.9 kJ.mol^{-1} entre les liaisons NO-C (122.1 kJ.mol^{-1}) et N-OC (143.0 kJ.mol^{-1}) a été observée [8], [12]. Cette faible différence d'énergie s'explique probablement par la stabilisation du radical aminyle par délocalisation de l'électron célibataire sur le noyau aromatique. Aussi afin de supprimer ce processus, les travaux menés au sein de l'équipe ont consisté à éloigner la benzophénone de la fonction alcoxyamine (**ALC4**) [12]. Dans ce cas, par RPE, seule la rupture homolytique de la liaison NO-C a lieu (Figure II. 10). En effet, la différence de BDE est située aux alentours de 40 kJ.mol^{-1}.

Comparé à l'alcoxyamine **ALC3**, la photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en présence de l'alcoxyamine **ALC4** conduit à de meilleurs résultats. En effet, une évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion est observée mais ici les dispersités sont plus faibles (proches de 2).

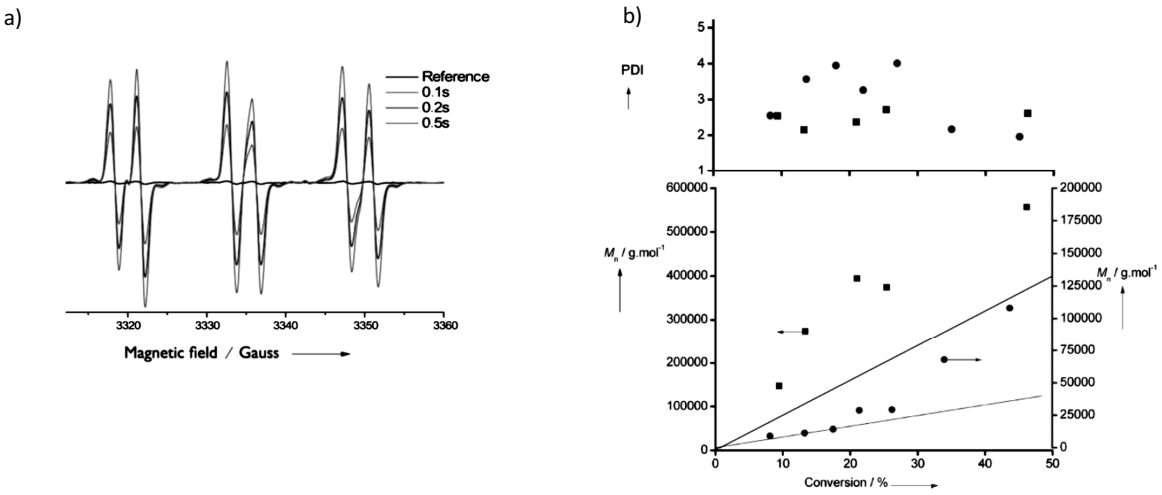
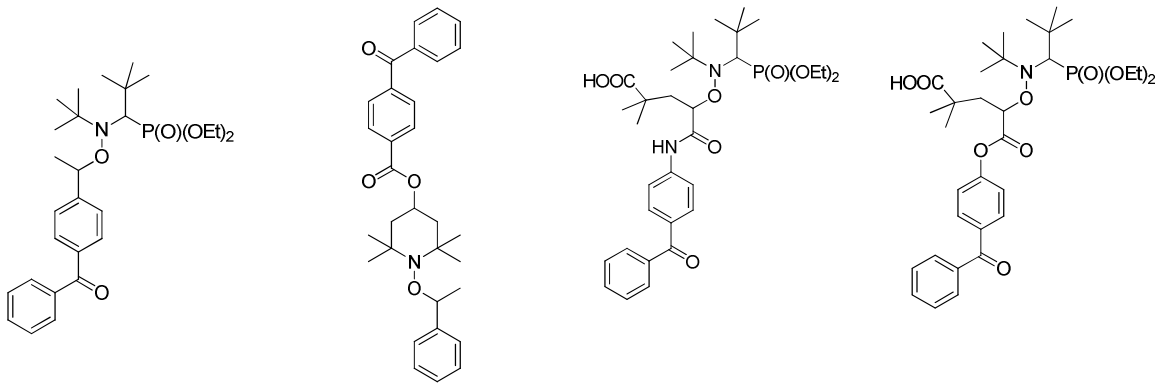


Figure II. 10. a) Spectre RPE de la dissociation de l'alcoxyamine ALC4 sous irradiation UV, b) Evolution des masses molaires et des dispersités en fonction de la conversion pour la polymérisation sous irradiation UV de l'acrylate de *n*-butyle en présence de l'alcoxyamine ALC4 à 0.7(●) et 0.07 (■) % en masse à température ambiante (adaptée de [11])

De plus, nous avons montré que les chaînes de polymère préparées au préalable étaient également photosensibles. Cette propriété a été utilisée avec succès pour préparer de manière séquentielle des films de polymères multicouches liés de manière covalente.

Malgré ces résultats très encourageants, l'écart entre les masses molaires expérimentales et théoriques et les dispersités élevées suggèrent un contrôle partiel même en présence de l'alcoxyamine **ALC4**. Aussi, pour mieux comprendre les paramètres clés régissant l'homolyse de la liaison NO-C, d'autres alcoxyamines photosensibles (**ALC5**, **ALC6**, **ALC7** et **ALC8**) ont été préparées et étudiées au sein du laboratoire.



ALC5 **ALC6** **ALC7** **ALC8**

Figure II. 11 Alcoxyamines photosensibles proposées

D'après les résultats obtenus, il semblerait que l'espacement entre le chromophore et la liaison NO-C soit un paramètre important pour assurer une dissociation sélective de l'alcoxyamine. En effet, la présence de deux liaisons entre le chromophore et la fonction aminoxyle semble être le meilleur compromis pour une formation du nitroxyde (**ALC4** et **ALC5** par rapport à **ALC6**, **ALC7** et **ALC8**) et une sélectivité de rupture de la liaison NO-C (**ALC4** et **ALC5** par rapport à **ALC3**). Avec l'équipe du professeur Jacques Lalevée, nous avons également montré la possibilité d'effectuer une réaction de NMP2 en système bi-composant [9].

Ces résultats préliminaires prouvent sans ambiguïté le potentiel des alcoxyamines photosensibles dans un procédé NMP2. Toutefois, à ce stade de nombreuses questions se posent encore sur le processus photochimique mis en jeu lors de la décomposition homolytique des alcoxyamines et sur les moyens d'action pour optimiser la qualité du contrôle d'une réaction de NMP2.

IV. OBJECTIFS

Afin d'apporter des réponses à ces questions, notre objectif a consisté à préparer et étudier de manière approfondie plusieurs séries d'acoxyamines photosensibles. En particulier, notre attention s'est portée sur la préparation et l'étude d'alcoxyamines dérivées du nitroxyde de type TIPNO (Figure II. 12). En effet, le TIPNO est un nitroxyde très efficace en NMP, facile à synthétiser et particulièrement stable à température ambiante (temps de demi-vie de 11 heures à 120°C) [13].

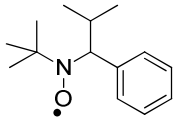


Figure II. 12. Structure du nitroxyde TIPNO

Dans un premier temps, nous avons décidé d'introduire le chromophore 3 et 4-benzophénone en α de la fonction aminoxyle (Figure II. 13). Comme déjà discuté précédemment, nous avons choisi la benzophénone car ce chromophore possède d'excellentes propriétés d'absorption et a déjà conduit au clivage sélectif de l'alcoxyamine **ALC4** en provoquant seulement et uniquement l'homolyse de la liaison NO-C.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse des alcoxyamines correspondantes mimant la polymérisation de monomères de type styryle, acrylate ou encore aliphatique (héxyle). Une étude approfondie par RPE a ensuite été effectuée pour évaluer l'efficacité ainsi que la sélectivité des alcoxyamines sous irradiation. Pour finir des essais de photopolymérisation ont été effectués pour évaluer l'efficacité de ces nouvelles structures.

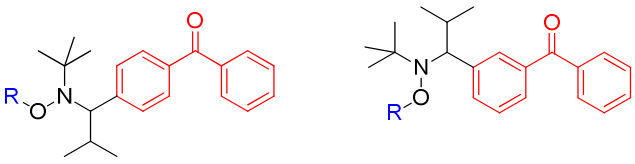


Figure II. 13. Structures des alcoxyamines étudiées dans ce chapitre

V. SYNTHESE DES ALCOXYAMINES

V. 1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE : SYNTHESE DES NITROXYDES ET DES ALCOXYAMINES

- Stabilité des nitroxydes

Les nitroxydes sont une famille de radicaux libres comprenant la fonction aminoxyle (>N̈-O$^{\bullet}$). Ces radicaux sont caractérisés par l'existence d'une liaison π à 3 électrons, l'électron célibataire étant localisé dans une orbitale π*. Cette liaison π à 3 électrons confère aux radicaux nitroxyles une stabilisation particulière [14]. Un grand nombre de nitroxydes sont disponibles dans le commerce et ont été utilisés en médecine [15] et en science des matériaux [16].

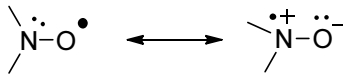


Figure II. 14. Stabilisation d'un nitroxyde

La nature des substituants [17], l'encombrement stérique [18]–[21] en particulier autour de la fonction aminoxyle, le solvant et la température commandent les voies de dégradation intra ou intermoléculaires. De plus, les radicaux nitroxyle sont généralement des radicaux persistants à stables. Dans ce cas, ils sont manipulables comme n'importe quel produit organique.

- Synthèse des nitroxydes

Les nitroxydes peuvent être préparés selon les cinq voies résumées ci-dessous:

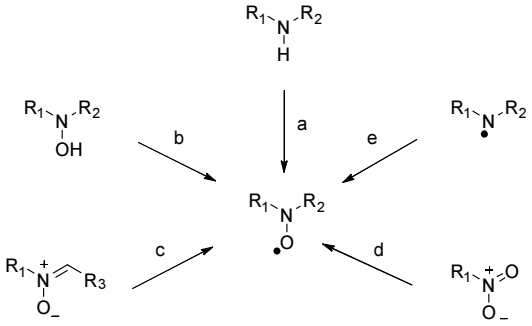


Figure II. 15. Voies de synthèse des nitroxydes

Voie a: Oxydation des amines

L'oxydation des amines secondaires est surement la voie la plus utilisée pour conduire aux nitroxydes. Il existe une grande variété de réactifs pour effectuer cette transformation. Le péroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur à base de tungstène, de molybdène ou de Vanadium [22], [23], est le plus couramment utilisé [24]. La réaction est facile à mettre en œuvre et de bons rendements sont obtenus.

Il est également possible de générer des nitroxydes à partir d'amines secondaires en utilisant le diméthyldioxirane ou l'oxone (Figure II. 16) [25], [26].

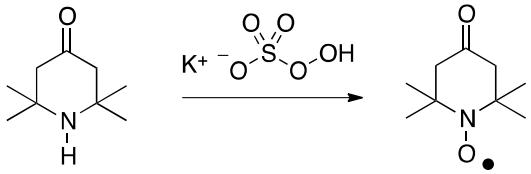


Figure II. 16. Synthèse de nitroxydes par oxydation d'amines secondaires (adaptée de [26])

Les péracides tels que l'acide péracétique, l'acide *m*-chloroperbenzoïque (mCPBA) et parfois l'acide *m*-nitroperbenzoïque peuvent être des alternatives pour oxyder une amines secondaires en nitroxydes [27]–[29]. Les temps de réactions sont généralement courts et les rendements sont généralement élevés. Par exemple, ce procédé est utilisé par la société ARKEMA pour produire le SG1 (Figure II. 17) [30].

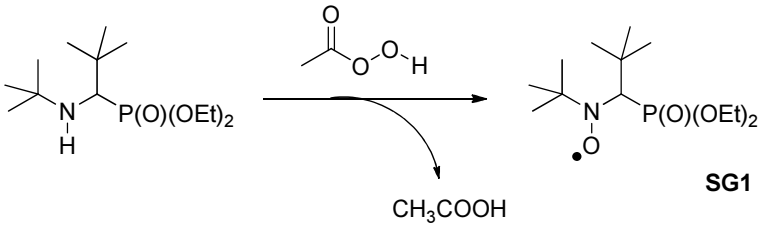


Figure II. 17. Voie de synthèse du nitroxyde SG1 (adaptée de [31])

Voie b: Oxydation des hydroxylamines

Les hydroxylamines encombrées sont les composés les plus faciles à oxyder en nitroxyde. En effet, il est rare de les isoler sans avoir le dérivé nitroxyde comme impureté.

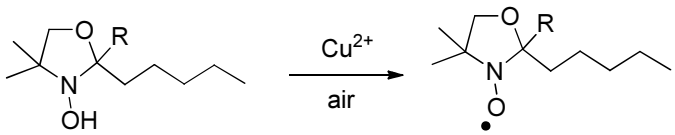


Figure II. 18. Synthèse de nitroxydes par oxydation d'hydroxylamines (adaptée de [32])

Dans la plupart des cas, un simple barbotage d'air en présence de sel de cuivre (II) est suffisant pour conduire aux nitroxydes [32]. Des oxydants doux [33] peuvent être utilisés tels que le péroxyde de Nickel (Ni_2O_3) [34], le ferricyanide de potassium [34], l'oxyde de plomb [35], l'oxyde d'argent [36], le dioxyde de manganèse [37], le périodate de sodium [38] ou encore H_2O_2/Na_2WO_4.

Il existe deux manières couramment utilisées pour préparer une hydroxylamine qui sera ensuite oxydée :

Les nitrones sont par ailleurs des nucléophiles qui réagissent avec les réactifs de Grignard pour conduire à une hydroxylamine qui est ensuite oxydée par l'oxygène en présence de cuivre (II) [39]. C'est ainsi que Braslau *et al* [40] ont préparé une série de nitroxydes de type TIPNO (Figure II. 19). Nous verrons par la suite que cette méthode est particulièrement bien adaptée pour élaborer des nitroxydes photosensibles.

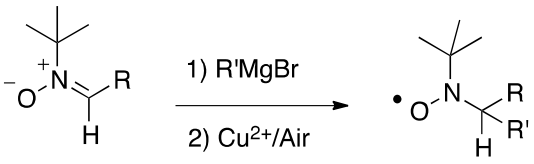


Figure II. 19. Synthèse de nitroxydes par alkylation de nitrones (adaptée de [40])

Comme les nitrones, les composés nitroso, plus particulièrement les aliphatiques tertiaires et les aromatiques, peuvent être transformés en nitroxydes stables par addition nucléophile suivi de l'oxydation de l'hydroxylamine (Figure II. 20) [41].

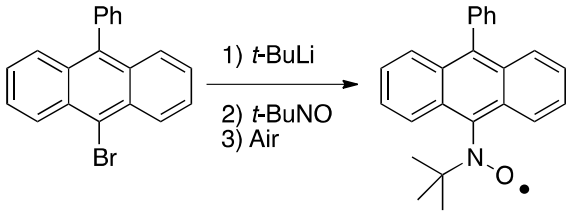


Figure II. 20. Synthèse de nitroxydes à partir d'un nitroso (adaptée de [41])

Voie c: réaction de Spin-trapping

- Nitrone/nitroso comme spin-trap

Les nitrones sont des pièges à radicaux libres utilisées par exemple dans la technique de spin-trapping [42], [43]. Elles conduisent après piégeage à un nitroxyde dont la stabilité sera fonction des substituants sur les carbones en α. Un exemple en figure II. 21 montre un nitroxyde spirolactonyle généré à partir d'une nitrone [44].

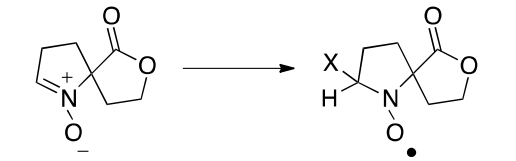


Figure II. 21. Synthèse de nitroxydes par piégeage par les nitrones (adaptée de [44])

Les nitroso se révèlent également être de bons pièges à radicaux libres qui conduisent directement à des nitroxydes (Figure II. 22).

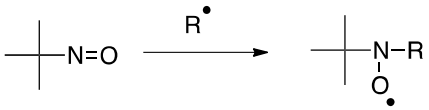


Figure II. 22. Synthèse de nitroxydes par piègeage par un nitroso

Voie d: Réduction de composés nitro

Les nitroalkanes réagissent directement avec le sodium pour donner le nitroxyde correspondant di-*tert*-alkyle. Cette méthode a été utilisée avec succès pour la synthèse de di-*tert*-butylnitroxyde [45]. De plus, la réaction des nitroalkanes avec des réactifs de Grignard ou des organolithiens peut aussi mener aux nitroxydes correspondants [46].

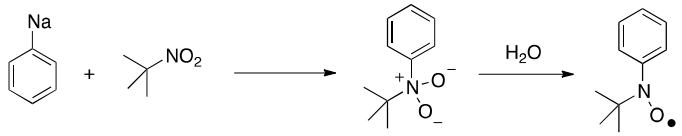


Figure II. 23. Synthèse de nitroxydes par réduction de composés nitro (adaptée de [46])

Voie e: Piégeage de radicaux aminyles

Les radicaux aminyle sont piégés par l'oxygène ce qui a pour conséquence la formation du nitroxyde. Les radicaux aminyle sont produits soit par photolyse des *N*-chloroamides et des *N*-nitrosoamines [47], soit par photolyse ou thermolyse des tétrazènes et des hydrazines [48] ou encore par arrachement d'hydrogène sur les amines secondaires [49]. Roberts *et al* [50] ont ainsi pu préparer un nitroxyde TEMPO marqué (^{17}O) de cette manière.

- Synthèse des alcoxyamines

Les *N*-alcoxyamines $R_1R_2NOR_3$, aussi appelées O-alkyl hydroxylamines, ayant un intérêt en NMP conduisent à un nitroxyde stable dans les conditions requises pour la polymérisation. Ces composés sont principalement préparés selon quatre voies (Figure II. 24) [51], [52].

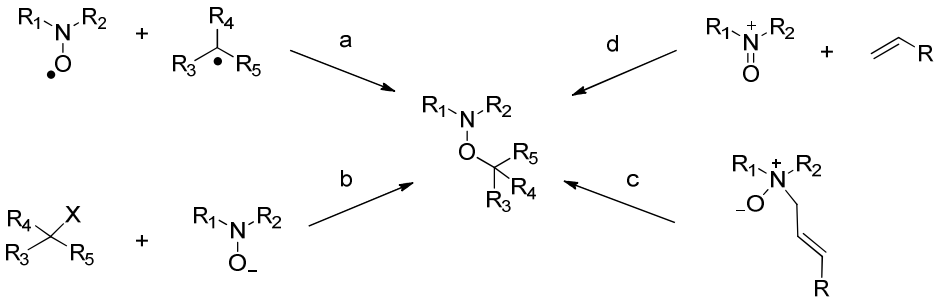


Figure II. 24. Différentes voies pour la synthèse d'alcoxyamines

La réaction entre un radical libre carboné et un nitroxyde est la méthode de synthèse la plus utilisée pour obtenir des alcoxyamines (voie a). Ils existent d'autres voies de préparation telles que l'alkylation des hydroxylamines (voie b) [53]–[55], le réarrangement de Meisenheimer (voie c) [56], [57] ou la réaction d'un sel d'oxoammonium sur des oléfines ou des énolates (voie d) [58]–[61]. Ces dernières voies permettent d'obtenir des alcoxyamines spécifiques et sont très peu employées dans la littérature. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous concentrerons donc sur la voie a.

Les radicaux nitroxyles sont de très bons pièges à radicaux carbonés. Il existe un grand nombre de réactions qui conduisent intermédiairement à un radical (Figure II. 25) qui en présence d'un nitroxyde donnera une alcoxyamine.

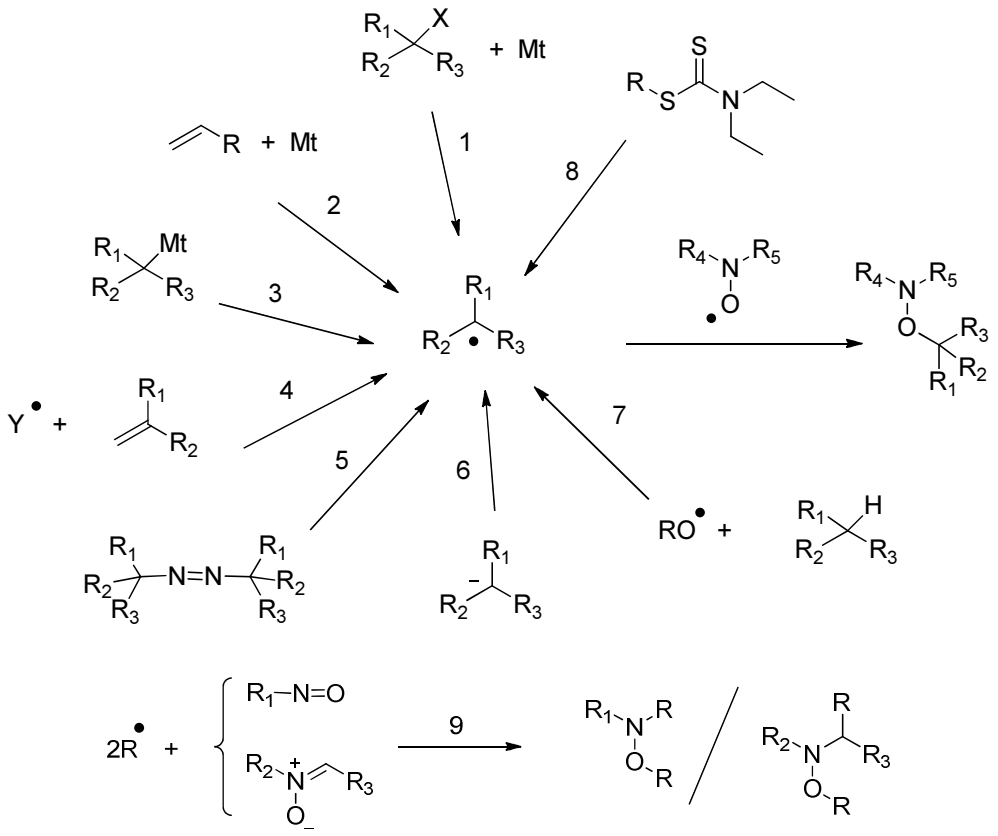


Figure II. 25. Différentes voies pour la synthèse d'alcoxyamines par des radicaux

Toutes les méthodes qui produisent un radical carboné peuvent être utilisées pour préparer des alcoxyamines telles que l'addition radicalaire sur des oléfines (voie 4) [62]–[64], la décomposition de composés de type azoïque (voie 5) [65], [66], l'oxydation d'esters énolate (voie 6) [67]–[69], l'arrachement d'un hydrogène en présence de radicaux péroxyde (voie 7) [53], [67], [70], la photodécomposition de dithiocarbamate d'alkyle (voie 8) [66] ou encore la réaction de radicaux carbonés avec des composés de type nitroso/nitrone [71]–[73] (voie 9).

Nous nous focaliserons sur les voies 1, 2 et 3 qui seront utilisées pour la synthèse des alcoxyamines cibles. Les voies 1 et 2 sont utilisées pour l'obtention d'alcoxyamines à partir d'un nitroxyde et d'un radical alkyle stabilisé, tandis que la voie 3 est utilisée pour les radicaux alkyle non stabilisés.

- Voie 1: Réaction d'halogénures d'alcane en présence de complexes métalliques

La préparation de plusieurs alcoxyamines à base TEMPO a été rapportée par Matyjaszewski [74] selon l'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA). Cette réaction implique un transfert d'halogène d'un halogénure organique à un complexe de cuivre (I), afin de produire un radical alkyle, qui est ensuite piégé par un nitroxyde menant à la formation des alcoxyamines désirées. Dans la réaction le cuivre (0) permet de réduire *in situ* le cuivre (II) pour former le complexe de cuivre (I) qui ensuite réagit avec l'hologénure d'alkyle. Le ligand est nécessaire à la réaction afin de solubiliser les sels de cuivre et favorise la réaction du transfert d'halogène. Cependant, le cuivre (0) doit être présent en excès par rapport à l'halogénure d'alkyle afin que la réaction soit totale [75], [76] (Figure II. 26.a).

Cette méthode a été améliorée par la suite pour la préparation d'alcoxyamines dérivées du SG1 (Figure II. 26.b) par modification du ligand tel que la PMDETA, formant des complexes plus actifs que ceux à base de bipyridine [77], [78]. L'utilisation d'autres métaux de transition a été par ailleurs rapporté par Thiessen *et al* telle qu'une combinaison Zinc/vitamine B12 ou magnésium/SmI_2 [79].

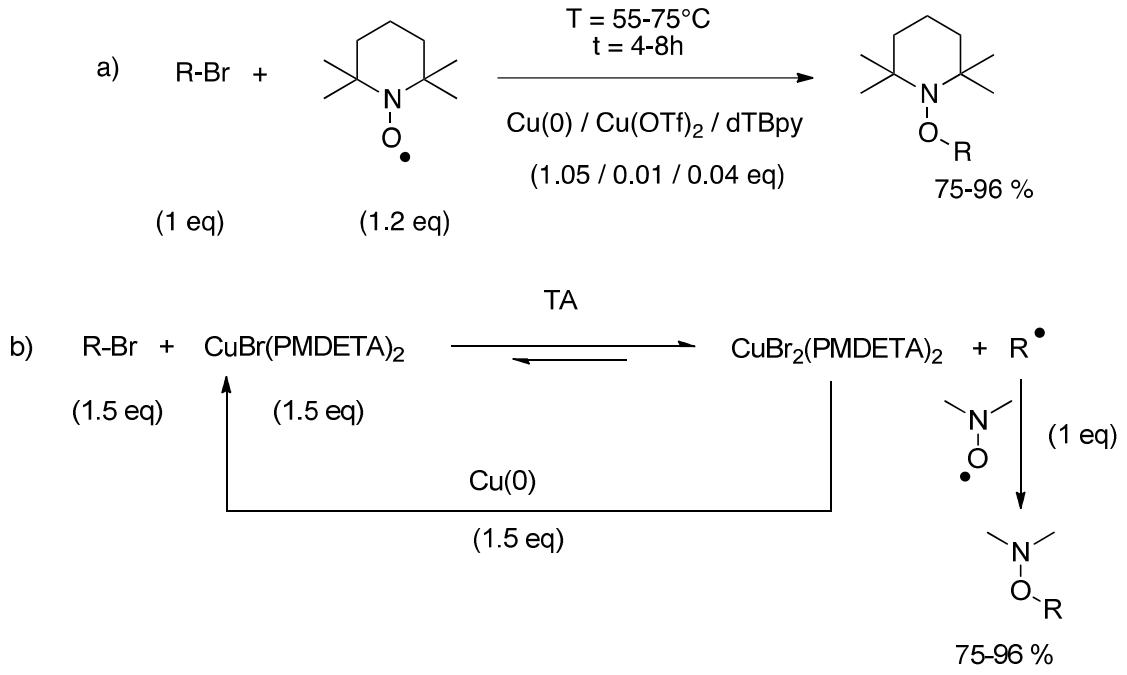


Figure II. 26. Synthèse d'alcoxyamines par la méthode ATRA (adaptée de [80])

Plus récemment, une nouvelle approche basée sur la SET-LFP a été développée en utilisant un couple Cuivre/Ligand à température ambiante pour la préparation d'une variété d'alcoxyamines [81]. La réaction requiert une quantité stœchiométrique de cuivre (0) évitant ainsi l'addition supplémentaire de sels de cuivre (I) ou de cuivre (II) au début de la réaction. Une large gamme d'alcoxyamines a été obtenue avec des rendements supérieurs à 70 %.

- Voie 2: réaction de complexes métalliques avec des alcènes

Le catalyseur de Jacobsen peut être utilisé pour préparer des alcoxyamines. Dans cette approche, le complexe de Manganèse est tout d'abord oxydé en espèce oxo-manganèse (Figure II. 27) avant de réagir avec un alcène activé pour former un intermédiaire radicalaire. Ce radical, piégé par le nitroxyde, conduit à la formation de l'alcoxyamine désirée après réduction. Une approche alternative, moins coûteuse, a été rapportée en utilisant un complexe de type Mn(salen)Cl [82]. D'autres sels tels que le diacétate de manganèse (III) couplés ou non aux ultrasons ont aussi été utilisés avec succès [79], [83].

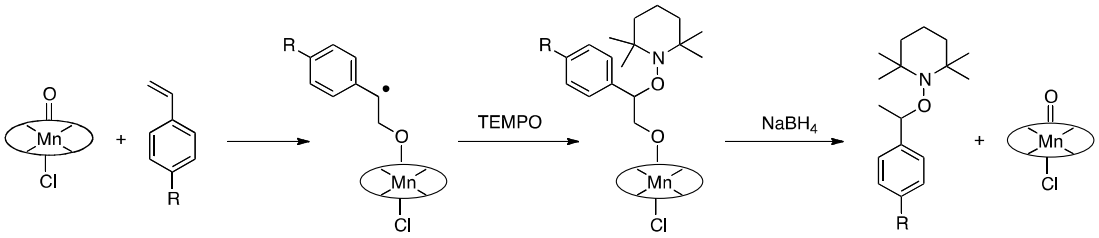


Figure II. 27. Synthèse d'alcoxyamines par le catalyseur de Jacobsen (adaptée de [84])

- Voie 3 : Réactifs de Grignard et R-Mt (Mt = Métaux)

Des alcoxyamines ont également été préparées à partir de radicaux alkyle non-activés via l'utilisation de réactifs organométalliques tels que les réactifs de Grignard, les alkyle de lithium [85] ou les alkyle de Titane. Cette méthode a été appliquée à des alcoxyamines à base de TEMPO [85].

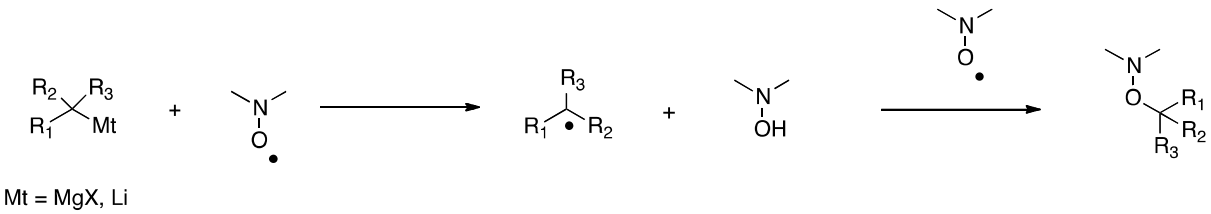


Figure II. 28. Synthèse d'alcoxyamines par l'utilisation d'un réactif de Grignard (adaptée de [80])

Le mécanisme proposé pour ce type de réaction passe par l'oxydation du composé organométallique par le TEMPO pour produire *in situ* le radical alkyle, qui est ensuite piégé par le nitroxyde. Il n'est pas possible d'appliquer cette méthode pour des réactifs de Grignard de type aryles, alcènes et alcynes [86], [87] (Figure II. 28).

Des procédures similaires ont été utilisées avec des 1,3-dithiane lithiés [88]. Une autre alternative pour préparer des alcoxyamines à partir de radicaux alkyle non activés repose sur la β-fragmentation du radical α-hydroxyl alkoxyle [89]. Cette méthode a été étendue aux aldéhydes et a montré une meilleure sélectivité [90] (Figure II. 29).

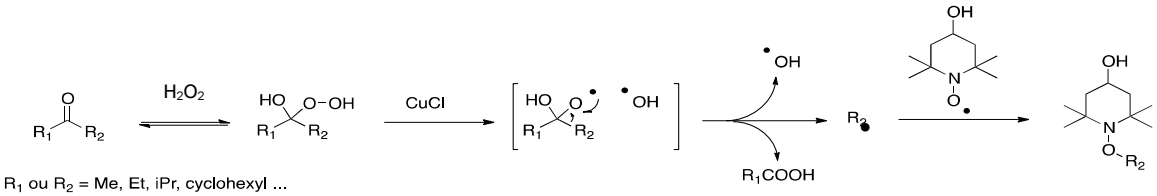


Figure II. 29. Synthèse d'alcoxyamines à partir d'aldéhydes ou de cétones (adaptée de [80])

V. 2. NITROXYDES ET ALCOXYAMINES CIBLEES

La synthèse des nitroxydes **NO1'** et **NO2'** et des alcoxyamines correspondantes (Figure II. 30 et II. 31) portant le chromophore benzophénone en position 3 et 4 est décrite dans la suite de ce document.

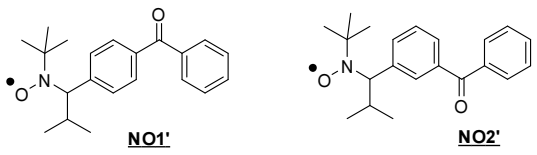


Figure II. 30. Structure des nitroxydes NO1' et NO2'

Pour synthétiser ces alcoxyamines, comme nous indiqué précédemment, il est préférable de préparer au préalable le nitroxyde correspondant sur lequel le groupement alkyle sera fixé.

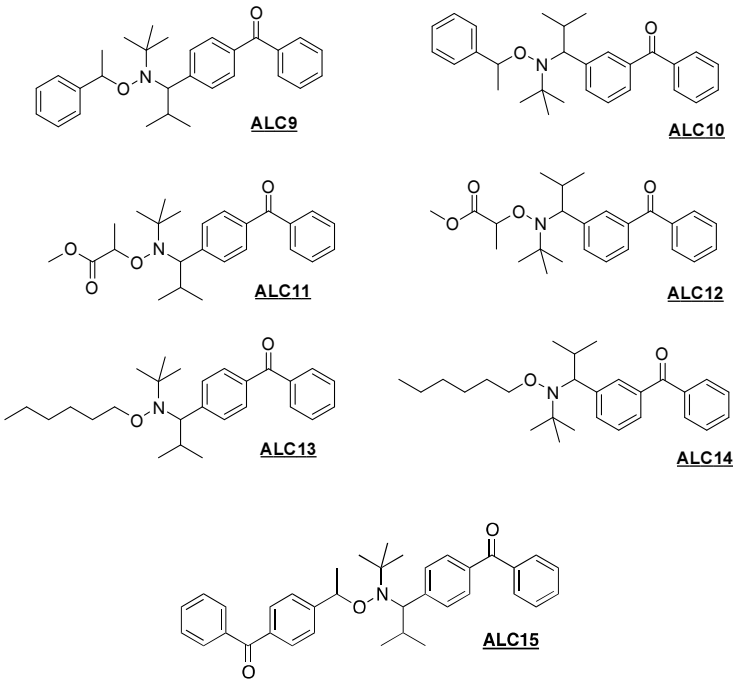


Figure II. 31. Alcoxymines portant le chromophore benzophénone à groupement alkyle différent et position différente

V. 3. SYNTHESE DES NITROXYDES **NO1'** ET **NO2'**

Ces nitroxydes possèdent des structures analogues au TIPNO développé par Hawker et Braslau [40]. La voie de synthèse du TIPNO repose sur l'addition d'un réactif de Grignard sur une nitrone. Pour une même alcoxyamine, il est possible d'envisager deux voies de synthèse (Figure II. 32), soit par l'addition du réactif de Grignard sur la nitrone **N1** ou soit par l'addition du chlorure d'isopropylmagnésium sur la nitrone fonctionnalisée par le chromophore. Nous verrons au cours de ce manuscrit que nous avons utilisé ces deux voies pour obtenir au final des alcoxyamines photosensibles.

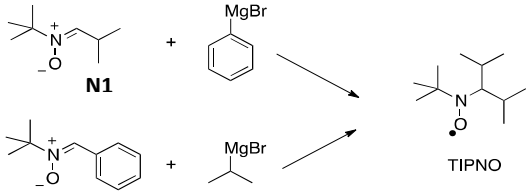


Figure II. 32. Voies possibles de synthèse du TIPNO

Les nitroxydes **NO1'** et **NO2'** ont été préparés selon le schéma décrit sur la figure II. 33. Dans un premier temps, il est nécessaire de protéger la fonction carbonyle de la (3 ou 4)-bromobenzophénone. La protection sous forme de dioxolane est réalisée dans un solvant aromatique (toluène pour **1a** et benzène pour **1b**) à reflux dans un montage Dean-Stark avec de l'éthylène glycol en présence d'acide *para*-toluènesulfonique (APTS) [91]. Le benzène s'est avéré préférable au toluène pour la protection de la 3-bromobenzophénone dû à l'effet électroattacteur du brome en position 3 induisant un encombrement stérique [92]. Les composés **1a** et **1b** sont ainsi obtenus après traitement avec un rendement de 83% et 90%, respectivement après purification.

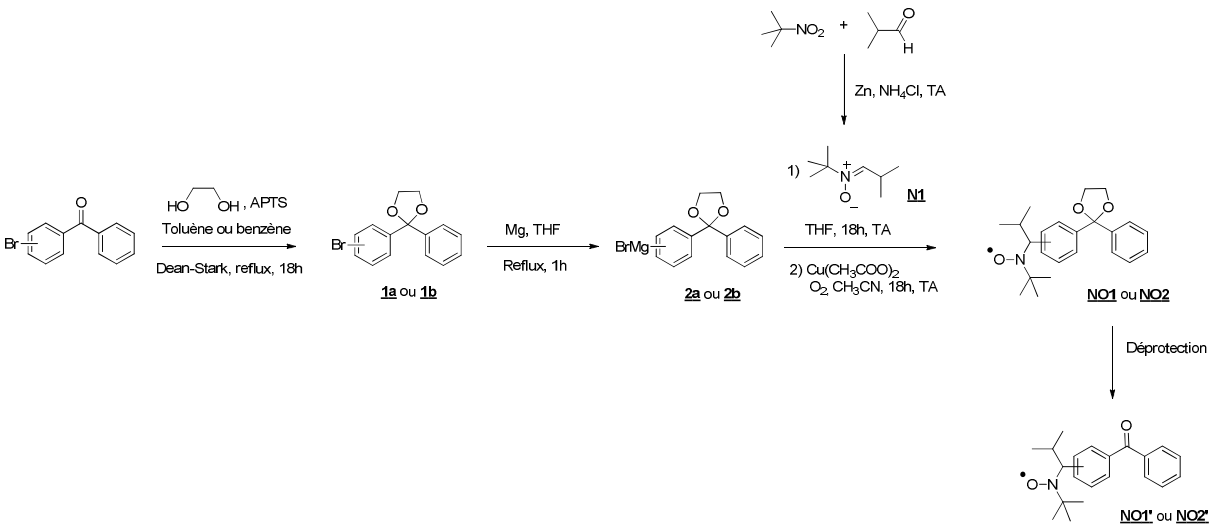


Figure II. 33. Schéma réactionnel pour la synthèse des nitroxydes NO1' et NO2'

Les bromobenzophénones protégées **1a** et **1b** sont ensuite transformées en réactif de Grignard **2a** et **2b** par réaction avec du magnésium dans du THF anhydre. La réaction est amorcée par ajout préalable du 1,2-dibromoéthane. Après reflux (1 heure), le mélange réactionnel est refroidi puis ajouté goutte à goutte à la nitrone **N1** en solution dans du THF anhydre à 0°C. Le mélange est agité à température ambiante pendant 18h.

La nitrone **N1** est préparée au préalable par réduction du 2-méthyl-2-nitropropane par du Zinc en milieu acide (Zn/NH_4Cl) en présence d'isobutylraldéhyde dans un solvant binaire Eau/Et_2O comme décrit dans la littérature [40]. La condensation de l'hydroxylamine correspondante avec l'aldéhyde ayant lieu *in situ*, la nitrone **N1** est isolée directement après traitement et distillation sous pression réduite avec un rendement de 84%.

L'action du réactif de Grignard **2a**/**2b** sur la nitrone **N1** conduit à une hydroxylamine qui n'est pas isolée. Le mélange brut est mis en solution dans l'acétonitrile et l'oxydation de l'hydroxylamine en nitroxyde est assurée par barbotage d'oxygène en présence d'une quantité catalytique d'acétate de cuivre $Cu(OAc)_2$.

Une simple filtration sur célite permet d'éliminer les sels de cuivre puis après purification, les nitroxydes protégés **NO1** et **NO2** sont obtenus avec un rendement de 47% et 54%, respectivement.

V. 4. Deprotection des nitroxydes

La déprotection des nitroxydes **NO1** et **NO2** n'a pas été aussi simple qu'attendue. Nous avons testé différents réactifs et conditions (Figure II. 35).

Malgré tous nos essais, nous n'avons pas obtenu les nitroxydes déprotégés correspondants. Dans certains cas, aucune réaction n'est observée et dans d'autres la déprotection s'accompagne de la disparition du nitroxyde (perte de signal en RPE). En conclusion, nous avons choisi d'effectuer cette déprotection sur l'alcoxyamine afin d'éviter le problème de dégradation des nitroxydes.

Conditions expérimentales	Référence
Pyridinium tosylate, acétone, H_2O, Δ	[93], [94]
TsOH, acetone, 20°C	[95]
5 % HCl, THF, TA	[96]
1M HCl, THF, 0°C→25°C	[97]
$FeCl_3$, $6H_2O$, DCM/acétone, 30°C	[98]
SiO_2, H_2O, DCM, acide oxalique	[99]

Tableau II. 2. Méthodes de déprotection testées pour obtenir les nitroxydes NO1' et NO2'

V. 5. SYNTHESE DES ALCOXYAMINES

- Synthèse des alcoxyamines **ALC9**, **ALC10**, **ALC11**, **ALC12** et **ALC15**

Ces alcoxyamines sont obtenues par addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA) à partir de l'halogénure d'alkyle et des nitroxydes correspondants. Typiquement, deux solutions dans le toluène contenant respectivement les couples halogénure/nitroxyde (Figure II. 34, II. 35 et II. 36) et Cu^0/CuBr/PMDETA sont très soigneusement désoxygénées avant que le mélange halogénure/nitroxyde soit additionné goutte à goutte à température ambiante [75].

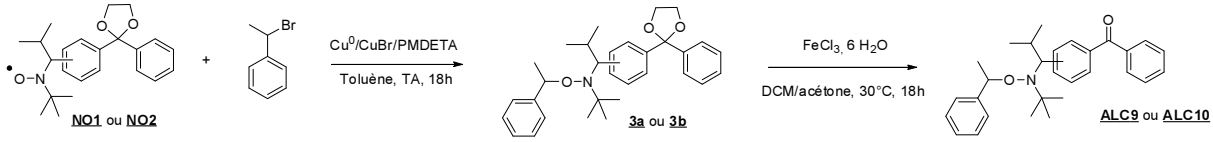


Figure II. 34. Schéma réactionnel pour la synthèse des alcoxyamines ALC9 et ALC10

Après 18h de réaction à température ambiante, les sels de cuivre sont éliminés par de nombreux lavages de la phase organique à l'eau. Les composés **3a**, **3b**, **4a**, **4b** et **6a** sont obtenus avec un rendement de 77%, 61%, 67%, 93% et 53% respectivement après purification sur colonne de silice.

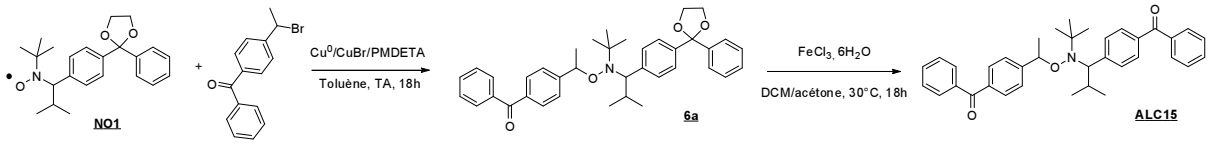


Figure II. 35. Schéma réactionnel pour la synthèse de l'alcoxyamine ALC15

Les alcoxyamines **ALC9**, **ALC10**, **ALC11**, **ALC12** et **ALC15** sont obtenues après déprotection de l'acétal par du chlorure de fer (III) hexahydraté dans un mélange dichlorométhane/acétone à 30°C et purification sur colonne de gel de silice [98] avec d'excellents rendements 95%, 98%, 86%, 83% et 91% respectivement.

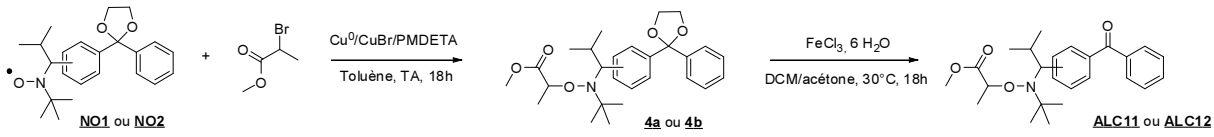


Figure II. 36. Schéma réactionnel pour la synthèse des alcoxyamines ALC11 et ALC12

- Synthèse des alcoxyamines **ALC13** et **ALC14**

Les alcoxyamines **5a** et **5b** ne peuvent pas être préparées par la méthode ATRA car le fragment héxyle n'est pas stabilisé. Dans de tels cas, la méthode de choix est celle développée par Curran [85]. Typiquement, un organolithien (hexyllithium), est additionné à froid (-78°C) à une solution de nitroxyde **NO1** ou **NO2**. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 heures et après traitement et purification, les composés **5a** et **5b** sont obtenus avec des rendements respectifs de 69 % et 52 % (Figure II. 37).

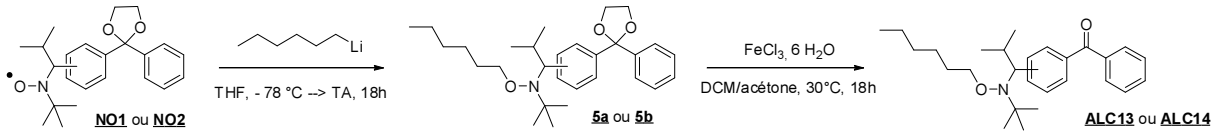


Figure II. 37. Schéma réactionnel pour la synthèse des alcoxyamines ALC13 et ALC14

Les composés **5a** et **5b** sont déprotégées par le chlorure de fer (III) hexahydraté dans les mêmes conditions que précédemment. Les rendements après traitement et purification sont de 62% pour **ALC13** et de 88% pour **ALC14**.

Suite à la synthèse des nitroxydes et des alcoxyamines cibles, nous avons étudié leur comportement physico-chimique sous irradiation. Dans un premier temps, nous avons déterminé les constantes de vitesse de dissociation k_d de ces alcoxyamines

.

VI. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES ALCOXYAMINES

VI. 1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE : RELATION STRUCTURE REACTIVITE

- La constante de vitesse de dissociation k_d

En NMP thermique, lors de l'étape de propagation la qualité du contrôle dépend étroitement de la constante d'équilibre K [100] qui est égale au rapport du k_d (constante de vitesse de dissociation des alcoxyamines) sur k_c (constante de vitesse de combinaison des chaînes en croissance avec le nitroxyde).

$$K = k_d / k_c$$

Figure II. 38. Détermination de la constante d'équilibre K

Si K est trop grand, le nitroxyde agit seulement comme un spectateur et la concentration en macroradicaux est stable. Si K, est trop faible, l'équilibre est totalement déplacé vers les alcoxyamines et la polymérisation est inhibée [101], [102]. Contrairement à la constante de combinaison k_c qui varie seulement entre 10^4 et 10^8 L.mol^{-1}.s^{-1} entre 20 et 120°C, quel que soit le nitroxyde et le radical alkyle, le coefficient de vitesse de dissociation des alcoxyamines k_d peut prendre des valeurs comprises entre 10 et 10^{-10} s^{-1} sur la même gamme de température. En NMP thermique, la valeur du k_d est donc la variable d'ajustement pour un contrôle optimal de la polymérisation.

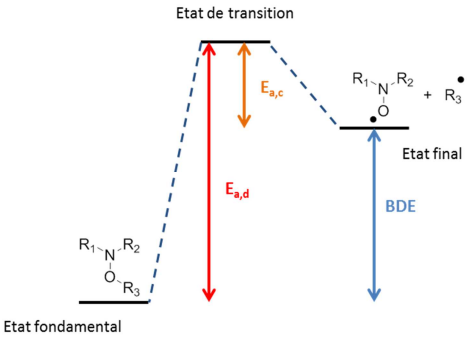


Figure II. 39. Diagramme énergétique de la dissociation d'alcoxyamines

Selon le postulat de Hammond [103], l'énergie d'activation $E_{a,d}$ est assimilable à l'énergie de liaison (BDE) (Bond Dissociation Energy) de la liaison NO-C car l'énergie de la réaction de combinaison $E_{a,c}$ est en comparaison négligeable. Déterminer la constante de dissociation k_d de la liaison NO-C revient donc à mesurer l'énergie d'activation $E_{a,d}$ (Loi d'Arrhénius) et donc la BDE de la liaison NO-C (Figure II. 39).

- Détermination du k_d

La mesure du coefficient de dissociation des alcoxyamines peut être réalisée soit par un suivi de l'apparition du nitroxyde soit par la disparition de l'alcoxyamine. Dans les deux cas, il est nécessaire d'éviter la réaction de recombinaison entre le radical alkyle et le nitroxyde. Pour cela, il faut introduire dans le milieu soit un piège à radicaux soit un réducteur de nitroxyde. Différents pièges à radicaux ont été utilisés tels que l'iode [104], l'oxygène [13], [104], [105], le styrène [106], l'hydroquinone [107] ou encore le radical galvinoxyle [108].

Les nitroxydes étant des espèces paramagnétiques, la RPE est la méthode de choix pour mesurer le coefficient de dissociation k_d d'une alcoxyamine [13]. Des mesures de k_d ont également été réalisées par HPLC [107], [109], GPC [110], [111], ou encore RMN du proton [112]–[115] et du phosphore [116].

- Effets influençant la constante de dissociation

Des études pour rationaliser les valeurs de la constante de dissociation k_d pour des alcoxyamines dérivées du TEMPO [13], [117] et du SG1 [118] ont montré qu'il existe une relation entre l'énergie d'activation $E_{a,d}$ nécessaire pour dissocier de manière homolytique une alcoxyamine et l'énergie de liaison BDE (C-H) de l'alcane correspondant au radical alkyle libéré.

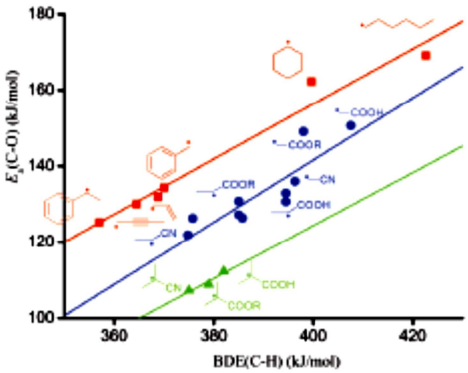


Figure II. 40. Courbe représentant le log k_d à 120°C en fonction de la BDE (C-H) de l'alcane correspondant lors de la dissociation des alcoxyamines dérivées du SG1, en rouge radicaux alkyle primaire, en bleu radicaux alkyle secondaire et en vert radicaux alkyle tertiaire (adaptée de [77])

La figure II. 40 montre que cette corrélation n'est valable qu'au sein d'une même famille de radicaux (radicaux alkyle primaires et secondaires polaires). Il apparaît, par ailleurs, une forte influence de la stabilisation du radical alkyle libéré sur l'énergie d'activation de la dissociation $E_{a,d}$ [119].

Approche Taft-Ingold

Afin de prédire avec plus de précision la valeur de la constante de dissociation k_d, Marque [21], [120] a développé une approche multiparamétrique de type Taft-Ingold. Il apparait très clairement que la polarité, l'encombrement stérique et la stabilisation du radical alkyle influencent la valeur de la constante de dissociation k_d.

$$\log k_d = \log k_{d,0} + \rho_{RS}\sigma_{RS} + \rho_U\sigma_U + \delta\upsilon$$

σ_U est la constante de Hammett correspondant à la polarité du radical alkyle. υ est la constante de Charton [121] qui caractérise l'encombrement stérique. Et σ_{RS} représente la stabilisation du radicale alkyle selon l'échelle de Rüchardt [122]. Une estimation fiable de la constante k_d peut être obtenue par les équations suivantes pour le TEMPO et le SG1.

$$\log (k_d/s^{-1}) = - 14.33 + 15.06\ \sigma_{RS} + 20.00\ \sigma_U + 6.96\ \upsilon \qquad \textbf{TEMPO}$$

$$\log (k_d/s^{-1}) = - 14.80 + 13.90\ \sigma_{RS} + 13.60\ \sigma_U + 6.60\ \upsilon \qquad \textbf{SG}_\textbf{1}$$

Il a été ainsi mis en évidence une très bonne adéquation entre la mesure expérimentale du k_d et sa prédiction par l'approche de Taft-Ingold pour le TEMPO et le SG1 pour de nombreux fragments alkyle.

Seules quelques alcoxyamines ne respectent pas ces corrélations car les k_d peuvent être influencés par d'autres paramètres tels que l'effet de polarité longue distance [117], [123], l'encombrement stérique longue distance [77], [117], l'effet stéréoélectronique [124], l'effet anchimérique [124] ou encore l'effet anomérique [117], [125].

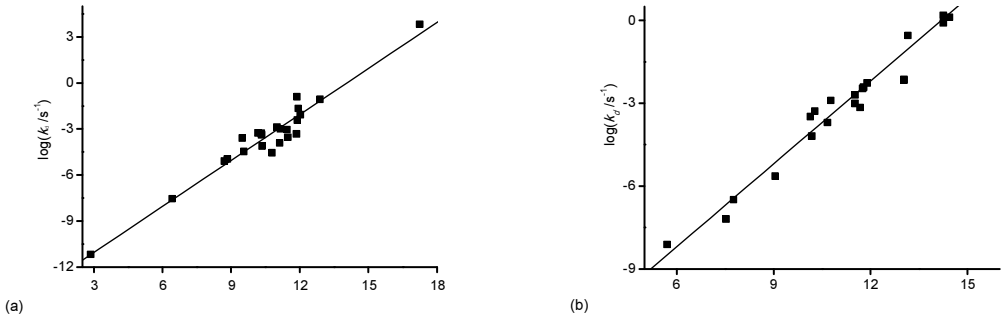


Figure II. 41. Corrélation du log k_d en fonction de σ_{RS}, σ_U et υ pour les alcoxyamines dérivées a) du TEMPO et b) du SG1 (adaptée de [120])

Les figures II. 41.a) et II. 41.b) illustrent la pertinence des résultats obtenus par Marque lorsque l'approche de Taft-Ingold est appliquée pour des alcoxyamines à base de TEMPO et de SG1.

Nitroxyde	% σ_{RS}	% σ_{U}	% υ
TEMPO	44	16	40
SG1	34	35	31

Tableau II. 3. Quantification de l'influence des différents effets (stabilisation, polaire et stérique)

De plus, Marque a réussi à quantifier l'influence de chaque paramètre pour le TEMPO et le SG1. Pour le TEMPO, l'encombrement stérique ainsi que la stabilisation du radical influencent la valeur de BDE (C-O). Pour le SG1, les trois paramètres jouent un rôle sur la constante de vitesse de dissociation k_d. La polarité est plus importante pour le SG1 que pour le TEMPO à cause de la présence du groupement phosphorylé, groupement très électroattracteur (Tableau II. 3).

En résumé suite à ces études, plusieurs tendances ont été dégagées [126]:

- Plus la stabilisation du radical alkyle libéré est grande, plus l'énergie de l'état de transition est stabilisée, ce qui se traduit par une diminution de l'énergie d'activation $E_{a,d}$.
- L'encombrement stérique déstabilise l'état fondamental de l'alcoxyamine ce qui diminue l'énergie d'activation $E_{a,d}$.
- L'encombrement stérique à longue distance implique une déstabilisation de l'état de transition et donc une diminution de la constante de dissociation due aux réarrangements conformationnels ce qui a pour conséquence une augmentation de l'énergie d'activation.
- L'effet polaire et l'effet polaire longue distance, caractérisés par des groupements électroattracteurs, déstabilisent l'état fondamental de l'alcoxyamine conduisant à une diminution de l'énergie d'activation.

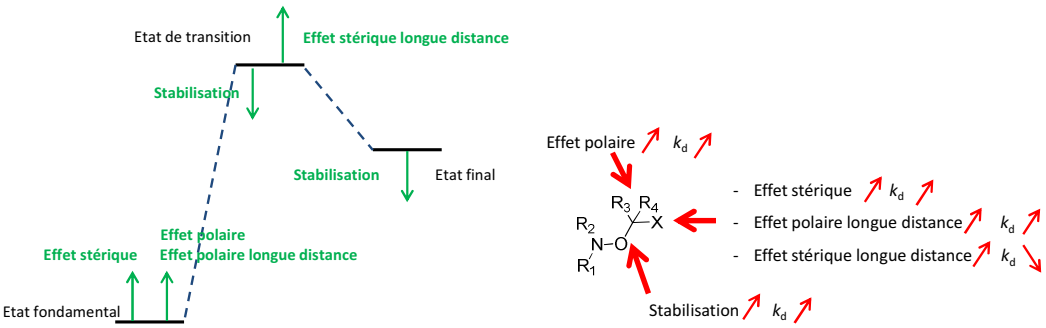


Figure II. 42. Différents effets sur l'homolyse de la liaison NO-C dus au fragment alkyle (adaptée de [126])

Influence du fragment nitroxyde

Marque [21] a également développé une analyse de type Taft-Ingold sur plusieurs paramètres pour rationaliser l'influence du fragment nitroxyde. Généralement, les deux carbones en α de la position aminoxyle sont liés à des hydrogènes ou à des groupements alkyles ce qui inhibe l'effet de résonance. Après plusieurs études notamment sur les nitroxydes cycliques [127] et en prenant en compte le nivellement de l'effet stérique [128] pour des nitroxydes acycliques, Marque a pu déterminer une équation prenant en compte la majorité des paramètres influençant la constante de dissociation k_d.

$$\log k_d = 5.88 - 3.07\ \sigma_U - 0.88\ E_S$$

Figure II. 43.Equation multiparamètres pour l'étude de l'influence du fragment nitroxyde

σ_U est la constante de Hammett prenant en compte les effets polaires et E_S est la constante de Fujita qui prend en compte l'effet stérique.

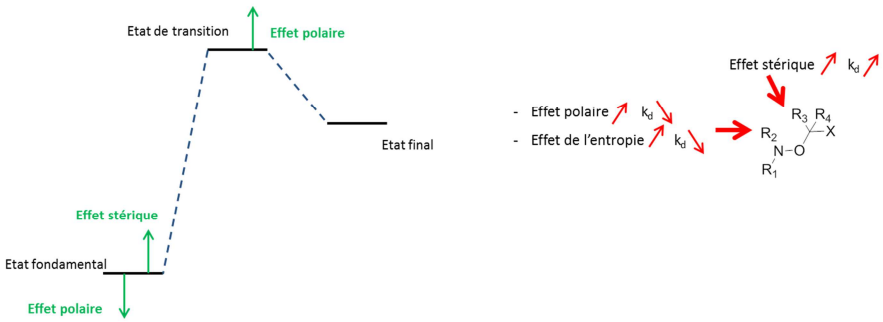


Figure II. 44. Différents effets sur l'homolyse de la liaison NO-C dus au fragment alkyle (adaptée de [126])

En résumé suite à ces études, plusieurs tendances ont été dressées [126]:

- Plus l'effet polaire est grand, plus celui-ci déstabilise l'état de transition. La présence de groupements électroattracteurs stabilise également l'état fondamental de l'alcoxyamine ce qui entraîne par conséquent une augmentation de l'énergie d'activation de l'alcoxyamine.
- L'encombrement stérique autour du fragment nitroxyde déstabilise l'état fondamental de l'alcoxyamine, ce qui a pour conséquence une diminution de l'énergie d'activation. Il existe cependant des exceptions [128].
- La présence de substituants sur un nitroxyde cyclique et la modification de la taille du cycle entraînent une diminution de l'entropie, ce qui a pour conséquence une augmentation de l'énergie d'activation de l'alcoxyamine.

VI. 2. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES ALCOXYAMINES CIBLES

Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres d'absorption et déterminé les coefficients d'extinction molaire de chaque alcoxyamine. Par ailleurs, nous avons cherché à les comparer aux valeurs obtenues avec la benzophénone. Rappelons que la benzophénone possède deux bandes majeures d'absorption, une vers 250 nm correspondant à une transition π-π* avec un coefficient d'extinction molaire de 20000 $mol^{-1}.l.cm^{-1}$ et une vers 350 nm correspondant à une transition n-π* avec un coefficient d'extinction molaire de 300 $mol^{-1}.l.cm^{-1}$ dans le cyclohexane. Les mesures d'absorbance des alcoxyamines ont été effectuées à une concentration de $1,0.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ dans le cyclohexane (Figure II. 45 et II. 46).

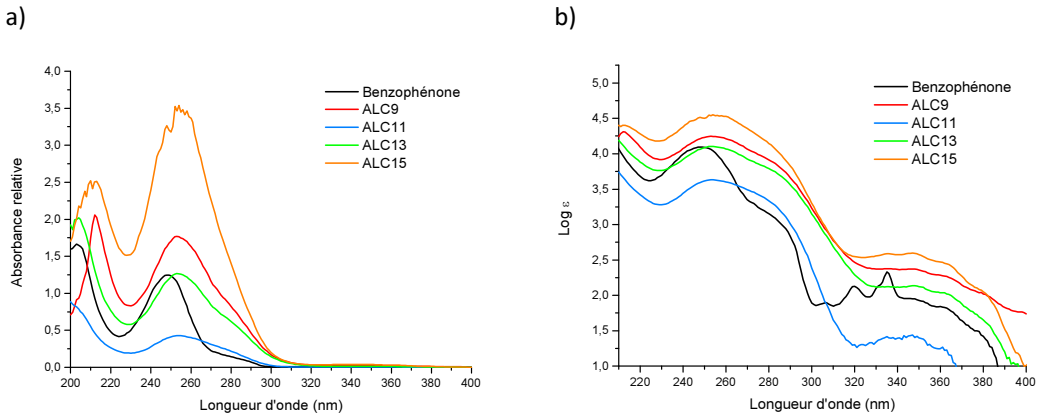


Figure II. 45. a) Spectres d'absorption des alcoxyamines ALC9, ALC11, ALC13 et ALC15 dérivées de la benzophénone en position para, b) Evolution des coefficients d'extinction molaire des alcoxyamines ALC9, ALC11, ALC13 et ALC15 en fonction des longueurs d'ondes

Nous pouvons remarquer que les spectres d'absorption de chaque alcoxyamine ont sensiblement le même profil que la benzophénone. Toutefois, pour les alcoxyamines nous notons un léger décalage vers des longueurs d'ondes plus élevées de quelques nanomètres (effet batochrome).

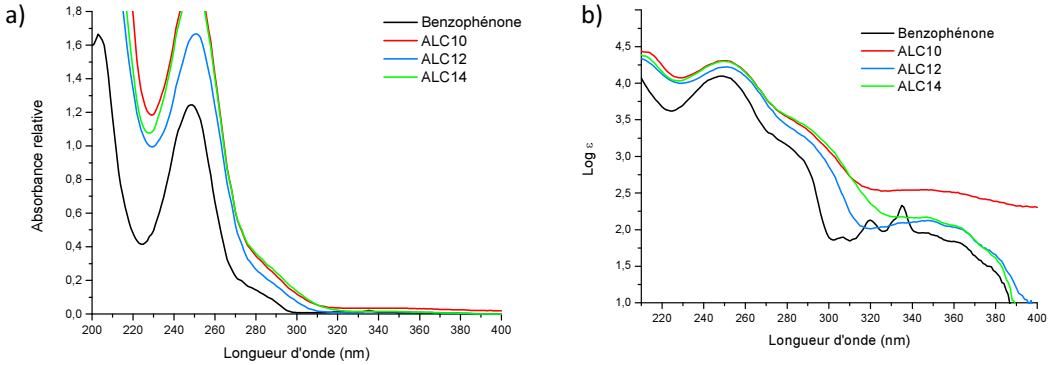


Figure II. 46. a) Spectres d'absorption des alcoxyamines ALC10, ALC12 et ALC14 dérivées de la benzophénone en position méta, b) Evolution des coefficients d'extinction molaire des alcoxyamines ALC10, ALC12 et ALC14 en fonction des longueurs d'ondes

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde sont présentées dans le tableau II. 4. En les comparant à celles de la benzophénone, nous remarquons que leurs valeurs diffèrent très peu à l'exception de celles de l'alcoxyamine **ALC15**. Les coefficients d'extinction molaire à 250 nm et 350 nm se trouvent tous dans le même ordre de grandeur. Néanmoins, pour **ALC11**, les coefficients d'extinction molaire ont des valeurs beaucoup plus basses par rapport aux autres.

Pour l'alcoxyamine **ALC15**, il n'est pas étonnant d'observer des coefficients d'extinction molaire plus importants à cause de la présence de deux groupements benzophénone. Il faut également noter que les alcoxyamines **ALC9** et **ALC10** ont des absorbances plus importantes que les autres composés au niveau des transitions n-π*, c'est-à-dire vers des longueurs d'onde proches de 350 nm. Ce résultat est probablement dû à la présence d'un substituant styrénique sur les alcoxyamines. En effet, il est probable que ces substituants sont à l'origine de transitions n-π*.

Composé	ε à 250 nm ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	ε à 350 nm ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
Benzophénone	20000	300
ALC9	18000	230
ALC10	20000	350
ALC11	4300	30
ALC12	16700	130
ALC13	12600	140
ALC14	19600	150
ALC15	34800	400

Tableau II. 4. Valeurs des coefficients d'extinction molaire pour chaque alcoxyamine

- Constante de vitesse de dissociation des alcoxyamines **ALC9**, **ALC10** et **ALC15**

Les valeurs d'énergie d'activation des alcoxyamines avec un groupement alkyle de type styryle ont été mesurées par RPE à 90°C à la concentration de $1{,}0.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$. leur valeurs sont sensiblement identiques aux nombreuses alcoxyamines décrites dans la littérature avec des valeurs comprise entre 120 et 130 $kJ.mol^{-1}$ [80].

Alcoxyamine	k_d (s^{-1})	$E_{a,d}$ ($kJ.mol^{-1}$)
ALC9	$1.60\ 10^{-4}$	126.3
ALC10	$1.70\ 10^{-4}$	126.1
ALC15	$1.42\ 10^{-3}$	119.7

Tableau II. 5. Constantes de vitesse de dissociation et énergies d'activation des alcoxyamines ALC9, ALC10 et ALC15

VI. 3. Etude Physico-chimique sous irradiation des alcoxyamines

Afin d'évaluer le comportement des alcoxyamines que nous avons préparées sous irradiation lumineuse, une solution de l'alcoxyamine dans le *tert*-butylbenzène est irradiée directement dans la cavité de RPE à température ambiante à l'aide d'une lampe Hamamatsu LC8 UV (200-400 nm) avec une intensité de $1{,}2.10^{3}$ µW.cm^{2}.

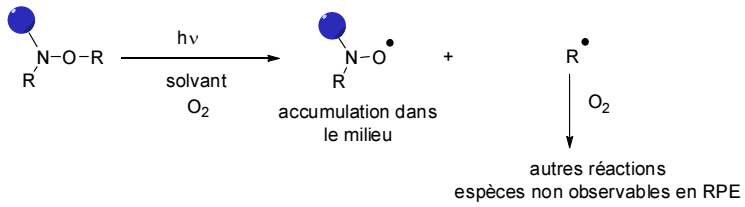
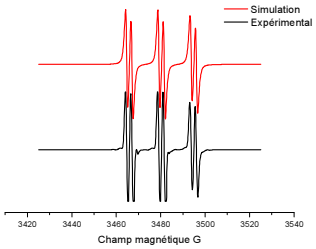


Figure II. 47. Réaction de dissociation d'une alcoxyamine sous irradiation

Lorsqu'une solution de l'alcoxyamine **ALC15** est irradiée dans la cavité de RPE, un signal caractéristique d'un nitroxyde de type TIPNO est obtenu. Seul le signal du nitroxyde est observé indiquant que la photolyse de l'alcoxyamine **ALC15** conduit probablement à une seule espèce radicalaire stable suivant la rupture homolytique attendue de la liaison NO-C (Figure II. 48). Ce résultat est comparable à celui obtenu avec l'alcoxyamine **ALC4**.



	Ratio%	a_N	a_H
1	100	14,50	2.40

Figure II. 48.Etude de la dissociation de l'alcoxyamine ALC15 sous irradiation UV à la concentration de $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}

Lorsqu'un suivi cinétique de l'évolution du signal RPE d'une solution de l'alcoxyamine **ALC15** est effectué en prenant pour étalon une solution de TEMPO à $1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1}, nous observons une augmentation très rapide du signal RPE du nitroxyde. Toutefois, après seulement quelques minutes, l'intensité du signal décroit pour devenir nulle après seulement 30 minutes d'irradiation.

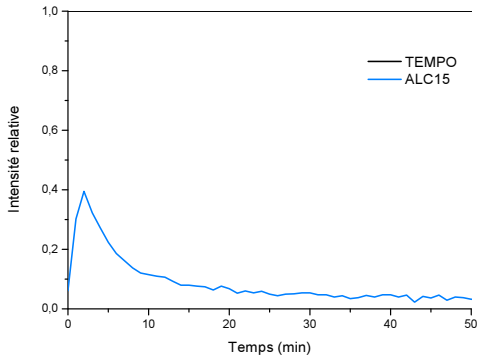


Figure II. 49. Décomposition photochimique de l'alcoxyamine ALC15 sous irradiation UV à une concentration de 1,0.10^{-4} mol.L^{-1} dans le *tert*-butylbenzène

Il faut préciser que l'intensité du signal n'atteint jamais le plateau théorique comme cela est observé lorsque l'on mesure une constante de dissociation k_d d'alcoxyamines de manière thermique. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce résultat. Tout d'abord, le nitroxyde lui-même photosensible peut ne pas être stable sous irradiation. L'alcoxyamine peut se décomposer par d'autres voies qui ne conduisent pas à des espèces suffisamment stables pour être observées par RPE. Pour finir le fragment benzophénone issu du radical 1-éthylbenzophénone libéré lors de la photolyse peut avoir une réactivité de type Norrish II et réagir avec le nitroxyde et/ou l'alcoxyamine de départ.

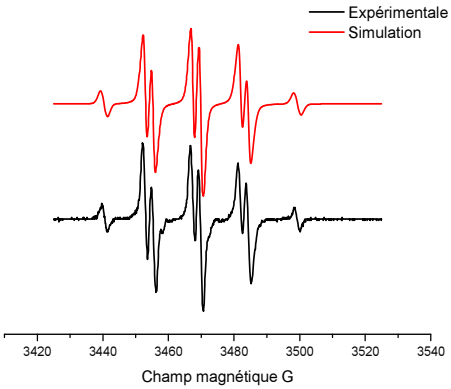
- Physico chimie des alcoxyamines cibles sous irradiation

Dans un second temps, nous avons effectué une étude de la dissociation par RPE (figure II. 50) des alcoxyamines **ALC9**, **ALC10** et **ALC11** sous irradiation UV (1,0.10^{-2} mol.L^{-1}).

Les alcoxyamines **ALC9** (styryle) et **ALC11** (acrylate) dont le chromophore est lié en *para* ne se dissocient pas sélectivement en nitroxyde. La présence du nitroxyde est bien observée mais dans chaque cas une espèce avec une constante de couplage à l'azote de 30 G est présente. De plus pour l'alcoxyamine **ALC11**, nous observons aussi la présence d'une troisième espèce avec une constante de couplage à l'azote a_N = 14 G et une constante de couplage à l'hydrogène a_H = 2 G (Figure II. 50.c).

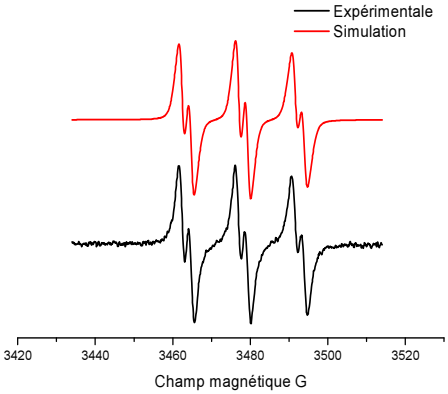
En ce qui concerne, l'alcoxyamine **ALC10** dont le chromophore est lié en position ortho, nous observons la dissociation sélective de l'alcoxyamine avec uniquement la présence du nitroxyde (Figure II. 50.b). Toutefois, l'intensité du signal reste faible. L'alcoxyamine **ALC12** ne produit aucun signal RPE sous irradiation UV.

a)



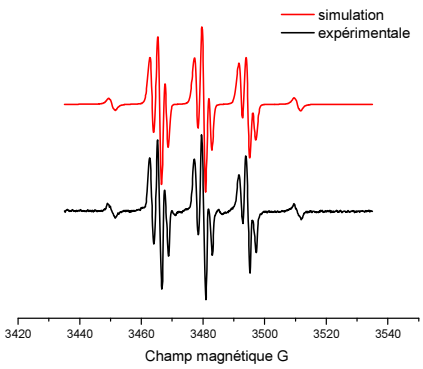
	Ratio%	a_N	a_H
1	90,6	14,5	2,41
2	9,4	29,45	0,81

b)



	Ratio%	a_N	a_H
1	100	14,58	2,36

c)



	Ratio %	a_N	a_H
1	69.25	14,45	2,102
2	26.52	14.23	2,007
3	4.23	29,25	0,80

Figure II. 50. Spectres RPE de la photodissociation des alcoxyamines a) ALC9, b) ALC10 et c) ALC11 avec les constantes de couplage des espèces formées (Espèce 1 majoritaire correspond au nitroxyde

Le suivi cinétique de la décomposition des alcoxyamines **ALC9** et **ALC10** montre une très faible dissociation de ces alcoxyamines sous irradiation soit 5 et 15 % respectivement de la concentration initiale. Après apparition du nitroxyde, l'intensité du signal RPE diminue rapidement. Ainsi, nous pouvons conclure que le nitroxydes **NO1'** et **NO2'** ne sont pas stables sous irradiation (Figure II. 51)

Concernant l'alcoxyamine **ALC11** (et à fortiori **ALC12**), il n'est pas possible d'effectuer un suivi cinétique tant l'intensité du signal RPE est faible dans ces conditions (aucun signal de nitroxyde observé).

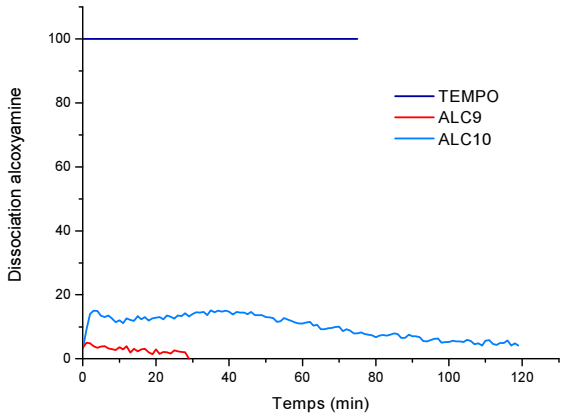


Figure II. 51. Décomposition photochimique des alcoxyamines ALC9 et ALC10 sous irradiation UV à une concentration de 1,0.10^{-4} mol.L^{-1} dans le *tert*-butylbenzène

Cas particulier : groupement alkyle de type *n*-hexyle

Les données de la littérature montre que les alcoxyamines possédant un fragment alkyle de type *n*-héxyle sont généralement très difficiles à dissocier de manière homolytique. En effet, la radical alkyle primaire n'étant pas stabilisé et peu encombré engendre des valeurs de BDE (NO-C) élevées. Généralement, il est nécessaire d'utiliser des températures supérieures à 150°C pour pouvoir dissocier les alcoxyamines correspondantes.

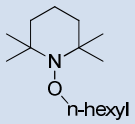
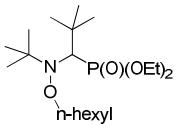
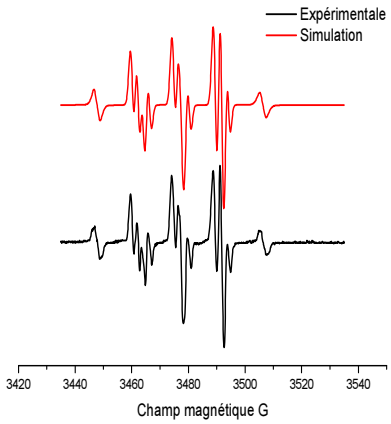
Alcoxyamines	Température de clivage Tc
	> 180°C
	160°C

Tableau II. 6. Températures de clivage des alcoxyamines *n*-hexyle dérivées du SG1 et du TEMPO

De manière très intéressante, il est possible de dissocier sous irradiation UV les alcoxyamines **ALC13** et **ALC14** (Figure II. 52). Ces résultats ouvrent des perspectives très prometteuses pour le contrôle de monomères non activés encore jamais réalisées en présence d'un nitroxyde. Dans le cas de l'alcoxyamine **ALC13**, la formation du nitroxyde est accompagnée d'une espèce radicalaire dont la constante de couplage à l'azote est de l'ordre de 30 G que l'on retrouve dans le cas des alcoxyamines **ALC9**, **ALC10** et **ALC11**.

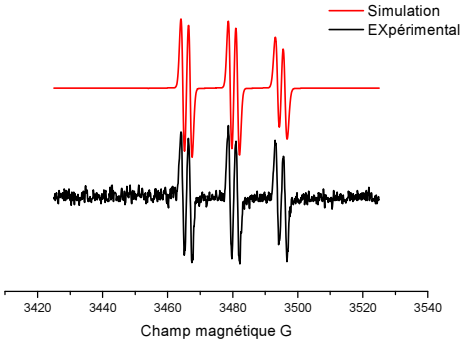
Nous retrouvons aussi une espèce avec une constante de couplage à l'azote a_N = 14 G et 2 constantes de couplage à l'hydrogène a_H = 2 G. Cette espèce (à une constante d'hydrogène près) s'observe lors de la photolyse de l'alcoxyamine **ALC11**. Pour l'alcoxyamine **ALC14**, nous observons une dissociation sélective sous irradiation UV. Toutefois l'intensité du signal est faible indiquant une homolyse incomplète.

a)



	Ratio %	a_N	a_H
1	49,6	14,51	2,187
2	33,5	13,95	2 x 2,198
3	16,9	29,25	0,99

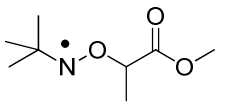
b)



	Ratio%	a_N	a_H
1	100	14,55	2,26

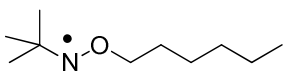
Figure II. 52. Spectre RPE de la photodissociation des alcoxyamines a) ALC13 et b) ALC14 et constantes de couplage des espèces formées (Espèce 1 majoritaire correspond au nitroxyde)

D'après les données de la littérature [129]–[131], nous avons attribué les signaux correspondants aux espèces radicalaires observées lors des essais RPE à savoir une espèces avec des constantes a_N = 30 G, a_H = 1 G et une espèces avec des constantes a_N = 14 G, a_H = 2 G. Typiquement, en plus des nitroxydes nous pensons aux espèces **RPE1**, **RPE2** et **RPE3** (Figure II. 53) correspondant respectivement à un radical iminoxyle et un radical oxyaminyle d'alkyle.



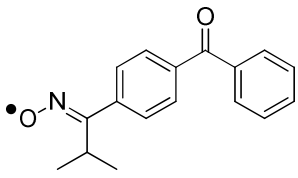
RPE1

a_N = 14.23
a_H = 2.007



a_N = 13.95
a_H = 2.198 (x2)

RPE2



RPE3

$a_N \approx 30$
$a_H \approx 1$
$g \approx 2.0057$

Figure II. 53. Espèces radicalaires formées durant la photolyse des alcoxyamine ALC9, ALC11 et ALC13

Les constantes de couplage associées à ces structures ont été confirmées par calculs par l'équipe de chimie théorique de l'ICR (PBEO/EPR-III//PBEO/6-31+G(d,p)).

L'étude de la dissociation des alcoxyamines **ALC9**, **ALC10**, **ALC11**, **ALC12**, **ALC13** et **ALC14** a montré que les alcoxyamines ne se dissocient pas de manière sélective. Afin de mieux appréhender, le mécanisme de photodissociation de ces alcoxyamines, nous avons étudié par HPLC et par spectrométrie de masse la décomposition de l'alcoxyamine **ALC9** choisie comme modèle.

- Compréhension du mécanisme de photodissociation

L'objectif de l'étude HPLC était de suivre l'évolution de la décomposition de l'alcoxyamine **ALC9** sous irradiation et caractériser l'apparition des produits (nitroxyde, produits secondaires) susceptibles de se former. Six échantillons sont irradiés (5, 10, 15, 30, 45 et 60 minutes) à une concentration $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le benzène aux même conditions que l'étude RPE (λ = 200-400 nm, intensité = $1{,}2.10^{3}$ µW.cm^{2}). Après irradiation, les échantillons sont concentrés sous vide, dilués par CH_3CN/H_2O (9:1) et analysés par HPLC (colonne C8). Par souci de comparaison, un suivi cinétique par RPE est effectué sur un échantillon irradié pendant 60 min (indirectement la concentration en nitroxyde) est mesurée.

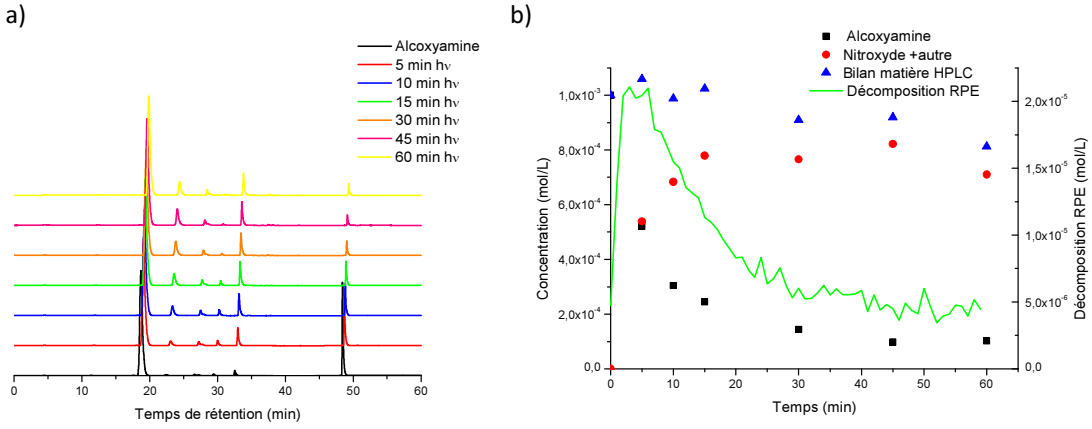


Figure II. 54.a) Suivi par HPLC de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC9, b) Bilan matière de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC9

Il est à noter que pour l'étude par HPLC, l'anisole (temps de rétention 20 minutes) a été utilisé comme étalon interne. L'alcoxyamine **ALC9** possède un temps de rétention de 48 minutes. Le nitroxyde n'ayant pu être obtenu indépendamment, il est difficile de déterminer son temps de rétention (Figure II. 54).

Nous pouvons constater qu'après 60 min d'irradiation, 90% de l'alcoxyamine de départ a été décomposée. Ils se forment plusieurs produits dont certains disparaissent au cours de l'irradiation. Le bilan matière total, en considérant que les produits détectés possèdent un coefficient d'extinction molaire proche de l'alcoxyamine **ALC9**, met en évidence une proportion importante de produits secondaires en regard de la concentration expérimentale du nitroxyde (> 90 %). Cette étude souligne que l'obtention d'un faible rendement en nitroxyde n'est probablement pas liée à une faible réactivité de l'alcoxyamine.

Afin de proposer un processus de décomposition de l'alcoxyamine **ALC9** sous irradiation, nous avons tenté d'identifier les espèces formées au cours de l'irradiation de l'alcoxyamine **ALC9**. Pour cela, nous avons effectué une analyse par spectrométrie de masse d'une solution de l'alcoxyamine **ALC9** ($1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}) irradiée pendant 45 minutes.

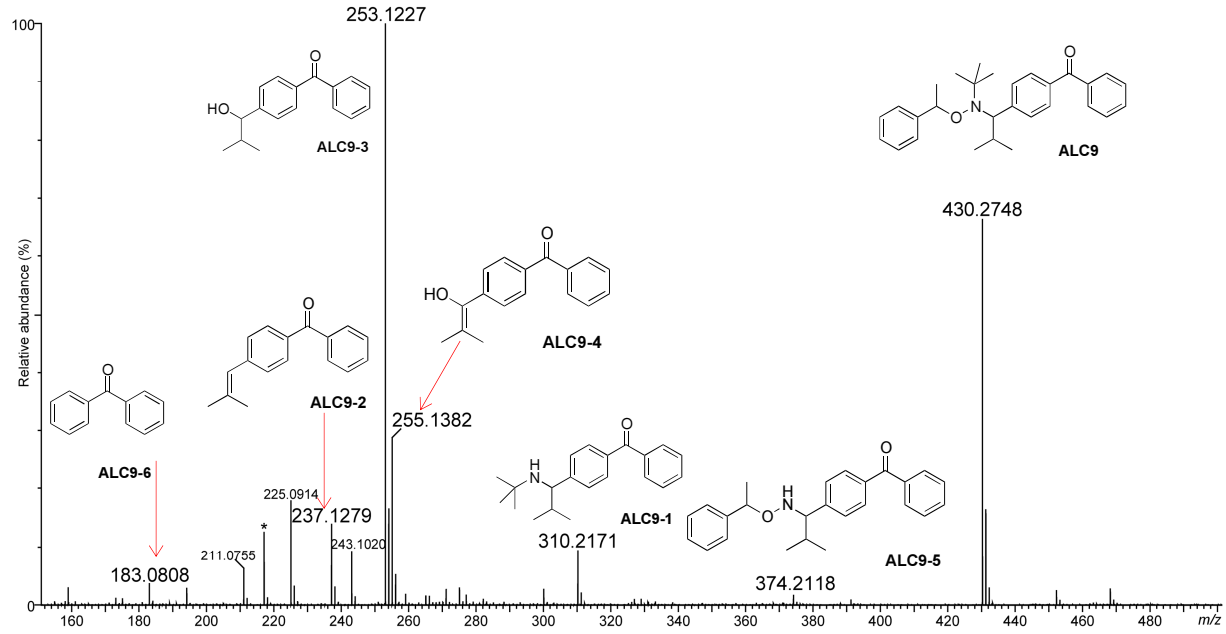
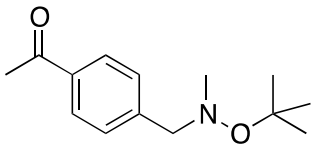


Figure II. 55. Spectrogramme de masse avec les espèces possibles formées lors de l'irradiation de l'alcoxyamine ALC9 (pic avec * masse résiduelle de l'appareillage)

L'analyse des résultats révèle la présence de sept différents composés (Figure II. 55). Nous constatons la présence de l'alcoxyamine **ALC9** mais aussi d'une amine **ALC9-1** résultant probablement de l'homolyse de la liaison N-OC. Nous avons aussi identifié trois structures similaires **ALC9-2**, **ALC9-3** et **ALC9-4** dont l'origine provient certainement d'une homolyse en β de la benzophénone C-NOC. De plus, un pic de masse 374.2118 semble indiqué qu'une rupture entre le groupe *tert*-butyle et la fonction alcoxyamine a aussi lieu. Par ailleurs, nous remarquons la présence d'un composé dont la masse pourrait correspondre à la benzophénone **ALC9-6**. Enfin, aucune masse correspondante aux nitroxyde **NO1'** n'a pu être détectée.

L'ensemble des espèces mises en évidence lors de cette expérience montre qu'il existe probablement une compétition entre l'homolyse de la liaison NO-C et des deux liaisons N-OC et C-NOC. Pour compléter cette étude, il serait intéressant d'effectuer le même type d'expériences à différents temps d'irradiation.

En parallèle, l'équipe de chimie théorique de l'ICR qui collabore sur ce projet a tenté de rationaliser la photoréactivité de ces alcoxyamines à partir d'une alcoxyamine modèle **ALC28** présentée figure II. 56. Dans ce modèle, le chromophore est l'acétophénone lié au fragment aminoxyle par sa position para [132]. Par analyse TDDFT, des mesures des énergies de dissociation (BDE) et des distances interatomiques des liaisons NO-C, N-OC et C-NOC ont été réalisées sur les différents états excités.



ALC28

Figure II. 56. Structure de l'alcoxyamine modèle ALC28

Tout d'abord, pour qu'une dissociation de la liaison NO-C se produise, l'énergie absorbée doit se propager du chromophore à la fonction alcoxyamine. L'absorption d'un photon provoque une transition n_O-π* localisée sur le chromophore. Cet état singulet S_1, $^1(n_O\pi^*)$, est converti en état triplet T_1, $^3(n_O\pi^*)$, par croisement intersystème.

Pour cela, il se produit un transfert de charge de l'état triplet $^3(n_O\pi^*)$ vers un état triplet de plus basse énergie $^3(n_N\pi^*)$. Dans cet état triplet, une partie de l'énergie est accumulée sur l'azote. Le passage de l'état triplet $^3(n_O\pi^*)$ vers l'état triplet $^3(n_N\pi^*)$ s'accompagne de changements conformationnels qui précèdent la dissociation de l'alcoxyamine. Les calculs montrent l'existence d'une charge partielle positive sur l'atome d'azote et que la fonction alcoxyamine, initialement pyramidale devient plane. L'état triplet $^3(n_N\pi^*)$ est considéré comme l'intermédiaire entre l'état triplet $^3(n_O\pi^*)$ et l'alcoxyamine dissociée (Figure II. 57).

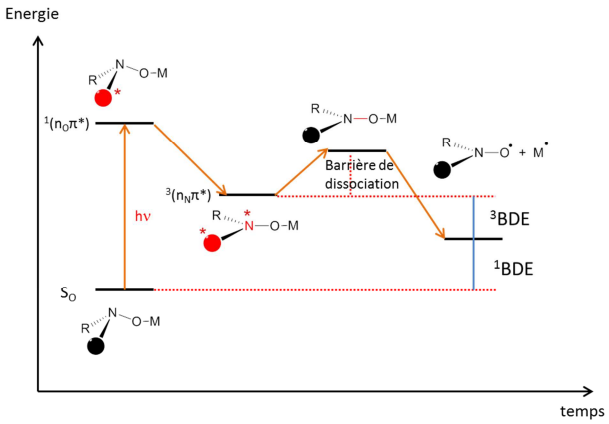


Figure II. 57. Schéma général de la photodissociation d'une alcoxyamine. La partie rouge indique la localisation de l'énergie d'excitation

Lors du passage de $^3(n_O\pi^*)$ à $^3(n_N\pi^*)$, la liaison N-OC est raccourcie tandis que les liaisons NO-C et C-NOC sont allongées (Tableau II. 7). Sur le plan thermodynamique, c'est donc la rupture de la liaison C-NOC qui est favorisée.

a)	$^1(\pi\pi)$	$^3(n_O\pi^*)$	$^3(n_N\pi^*)$
C=O	1.225	1.314	1.260
N-O	1.446	1.448	1.338
O-C	1.458	1.456	1.539
N-C	1.474	1.478	1.514

b)	^{3}BDE	Δd
σ_{OC}	-0.87	0.08
σ_{NC}	-0.92	0.04
σ_{NO}	-0.79	-0.11

Tableau II. 7.a) Longueur des liaisons (en Å) dans les différentes états fondamental $^1(\pi\pi)$ et excité $^3(n_O\pi^*)$, $^3(n_N\pi^*)$ et b) Energie de dissociation des liaisons (en eV) et différence de distance entre l'état excité $^3(n_N\pi^*)$ et l'état fondamental (en Å) (adapté de [132])

Ces résultats sont en accord avec les études réalisées par spectrométrie de masse qui ont montrées la présence de sous-produits issus probablement de la dissociation au niveau de la liaison C-NOC.

Les travaux menés en chimie théorique montrent aussi que la position par laquelle le chromophore est lié au reste de la molécule joue un rôle dans la réactivité. En particulier la présence d'un méthylène en position ortho (isomère 2) favorise une réaction de type Norrish II (arrachement d'un atome d'hydrogène) et par conséquent ne conduit pas à la dissociation de l'alcoxyamine.

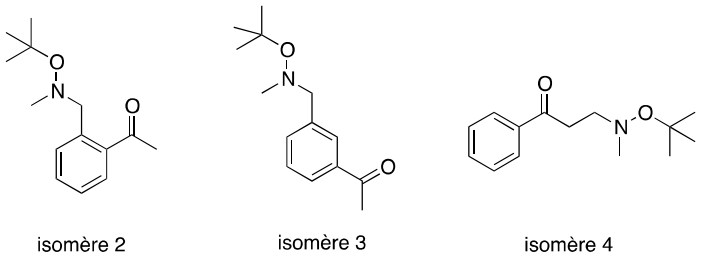


Figure II. 58. Structure des trois isomères de l'alcoxyamine modèle

L'isomère 3 se comporte de la même manière que l'alcoxyamine modèle **ALC28**. Il existe aussi dans ce cas une compétition entre l'homolyse des liaisons NO-C et C-NOC. Cette étude théorique montre que l'utilisation des alcoxyamines **ALC10**, **ALC12** et **ALC14** ne paraît pas favorable pour réaliser un procédé NMP2 de manière optimale. Ces résultats suggèrent donc que même si la décomposition photochimique de l'alcoxyamine **ALC10** semble sélective par RPE, d'autres processus de décomposition non désirés pourraient se produire. Malheureusement, ces processus sont certainement trop rapides pour pouvoir être détectés de manière expérimentale par RPE.

L'isomère 4 présente une photoréactivité différente en raison d'une plus grande liberté de rotation du chromophore par rapport à la fonction alcoxyamine. Cette flexibilité accrue permet une planarité parfaite de la fonction alcoxyamine dans l'état $^3(n_N\pi^*)$.

Ainsi, l'étude théorique démontre que pour cet état triplet $^3(n_N\pi^*)$ de l'isomère 4 que :

- la liaison N-OC est raccourcie comme pour l'isomère 3
- l'allongement de la liaison C-NOC est moins important
- la rupture de la liaison C-NOC est définitivement défavorisée (sur le plan thermodynamique)

L'isomère 4 devrait donc présenter une homolyse en faveur de la liaison NO-C.

A partir de ces résultats et afin d'améliorer la dissociation sélectives des alcoxyamines, le cahier des charges suivant a été établi:

- Il nécessite d'avoir une structure plane de l'alcoxyamine pour favoriser le transfert d'énergie du chromophore vers la liaison à dissocier,
- Il faut que la structure de l'alcoxyamine puisse faciliter le réarrangement conformationnel induit par la structure plane de l'état triplet $^3(n_N\pi^*)$,
- Il faut protéger la position en β du chromophore afin d'éviter une dissociation de la liaison C-NOC.

- Conclusion

A l'issue de cette étude, nous constatons que les alcoxyamines photosensibles que nous avons préparées se décomposent de manière homolytique sous irradiation. Dans tous les cas, il semble que l'irradiation conduise en une fragmentation en β du chromophore qui est directement observable par RPE (**RPE1** et **RPE2**). En plus de cette voie de dissociation, il existe d'autres processus d'homolyse non sélectifs mis en évidence par spectrométrie de masse sur l'alcoxyamine **ALC9** et confirmés par une étude théorique sur une alcoxyamine modèle. En conséquence le rendement photochimique en nitroxyde est faible. Par ailleurs nous avons montré que les nitroxydes **NO1'** et **NO2'** sont peu stables sous irradiation. Ces processus de décomposition sont probablement complexes et conduisent à de nombreuses espèces chimiques. Par exemple, la présence de l'espèce radicalaire **RPE3** reste à ce jour inexpliquée.

De manière remarquable les alcoxyamines **ALC13** et **ALC14** se dissocient sous irradiation pour conduire aux nitroxydes correspondants ce qui ouvre des perspective très prometteuse pour le contrôle de la photopolymérisation de monomères non activés, particulièrement difficiles voire impossibles à contrôler par NMP thermique.

Même si les nitroxydes que nous avons proposés présentent une stabilité modérée sous irradiation, nous avons cependant évalué les performances des alcoxyamines correspondantes en NMP2. En effet de nombreux exemples de la littérature montrent que le contrôle d'une polymérisation peut s'obtenir même en présence de nitroxydes peu stables [133], [134]. Ce résultat s'explique par le fait que lors du processus de polymérisation le nitroxyde est la plupart du temps sous forme recombinée avec les chaînes en croissance.

VII. PHOTOPOLYMERISATION EN SOLUTION

VII. 1. PHOTOPOLYMERISATION DE L'ACRYLATE DE BUTYLE

Les essais de photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle (Mn visée = 20000 $g.mol^{-1}$) ont été réalisés en présence de l'alcoxyamine **ALC9** qui semble être le meilleur candidat. Ces tests ont été effectués dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) sous irradiation UV à l'aide d'une source rayonet. La rayonet permet de faire varier la puissance de l'irradiation en modifiant le nombre de néons dans la cavité (de 4 à 16 ampoules) à 360 nm (intensité à 16 ampoules $5{,}1.10^{3}$ $\mu W.cm^{2}$). Sachant que la puissance de l'irradiation a un effet sur l'homolyse des alcoxyamines, nous avons étudié l'influence de l'intensité d'irradiation sur une réaction de photopolymérisation.

D'après l'analyse GPC des échantillons obtenus, l'évolution des masses molaires diffère selon le nombre de lampes utilisées. Lorsque le système contient 16 lampes, les valeurs des masses molaires sont proches des valeurs théoriques. A l'inverse pour 8 et 4 lampes, les masses molaires ne sont pas en accord avec les masses théoriques (Figure II. 59).

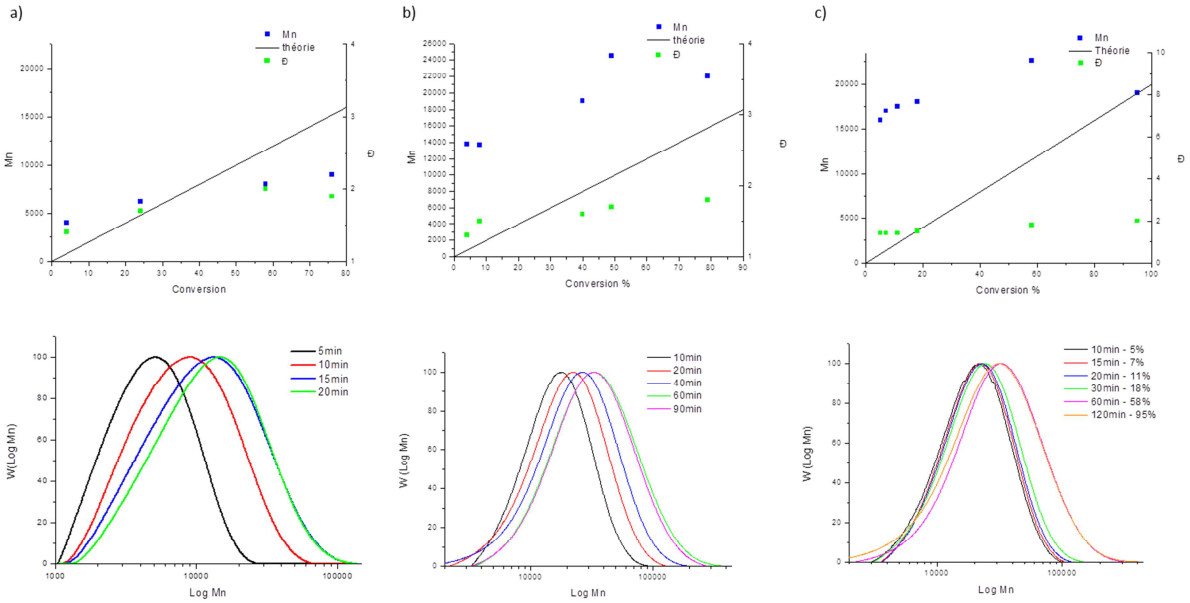


Figure II. 59. Photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle avec la rayonet à 360 nm. Evolution des masses molaires et des dispersités en fonction du temps, et évolution de la distribution des masses molaires en fonction du temps avec a) 16 ampoules, b) 8 ampoules c) 4 ampoules

Dans chaque cas, les valeurs des dispersités sont inférieures à 2. D'après ces essais, nous pouvons conclure que l'alcoxyamine **ALC9** conduit à un procédé de type NMP2 mais les résultats sont encore perfectibles pour améliorer la sélectivité de la dissociation et la stabilité du nitroxyde correspondant.

Nous avons vu dans le chapitre I que les autres techniques de photopolymérisation s'appliquent pour une large gamme de monomère. Nous avons donc souhaité savoir s'il était possible de polymériser par NMP2 d'autres monomères tels que le méthacrylate de méthyle et le styrène.

VII. 2. PHOTOPOLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE ET DU STYRENE

Dans le cas du styrène, aucun polymère n'a été obtenu. Ce résultat pourrait être expliqué par la vitesse d'amorçage lente conduisant à un grand nombre de réactions de terminaisons irréversibles. Toutefois en présence de l'alcoxyamine **ALC9**, nous avons réussi à amorcer la polymérisation du MMA sous irradiation à partir de la source Rayonet à 360 nm (intensité de $5{,}1.10^{3}$ µW.cm^{2}). Cependant, les masses molaires n'évoluent pas et stagnent autour de 7000 g.mol^{-1} à partir de 30 % de conversion (Figure II. 60).

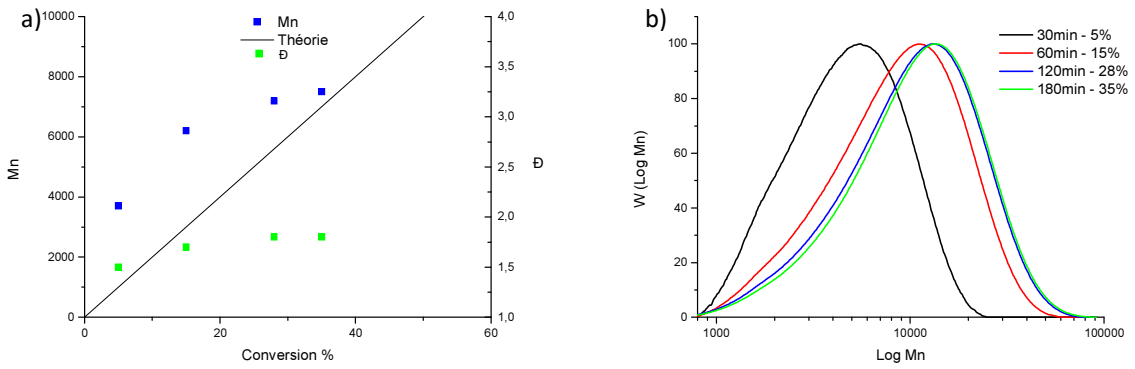


Figure II. 60. Photopolymérisation du méthacrylate de méthyle avec l'alcoxyamine ALC9, a) évolution des masses molaires et des dispersités en fonction du temps et b) évolution de la distribution des masses molaires en fonction du temps

En conclusion, nous avons constaté que la photopolymérisation de différents monomères reste perfectible en présence de l'alcoxyamine **ALC9**. L'origine de ces résultats mitigés est probablement la cause de multiples facteurs tels que la sélectivité, la stabilité ou encore le rendement d'homolyse de l'alcoxyamine **ALC9**.

VIII. PHOTOPOLYMERISATION DE SURFACE: MICROSTRUCTURATION

Pour son intérêt dans une large gamme d'applications telle que les adhésifs, les cellules microfluidiques [135], la détection chimique [136], les surfaces intelligentes [137], [138], les modifications de surface sous irradiation UV [139]–[141] ou encore l'écriture laser [142], la modification de surfaces avec un contrôle aussi bien spatial que chimique à l'échelle du micro ou du nanomètre est en plein essor depuis quelques années.

La photopolymérisation contrôlée par les photoiniferters est la technique la plus développée pour préparer des polymères sur surface avec une résolution spatiale [143], [144]. Des motifs à géométrie complexe ont été préparés avec succès avec des applications en pharmacologie [145]. Cependant comme évoqué dans le chapitre I, l'utilisation de photoiniferters souffre de nombreuses limitations [146], [147]. Plus récemment, Hawker [148], [149] a proposé un procédé de photo-ATRP catalysé par un complexe rédox à base d'iridium pour produire des polymères en peigne par un procédé de photolitographie. Toutefois, cette technique nécessite des temps d'irradiation longs (20-30 min).

Dans ce contexte, il nous est apparu intéressant de tester l'efficacité des alcoxyamines que nous avons préparées pour des applications en microstructuration de surface. En effet, nous avons vu que les polymères formés étaient partiellement vivants et la polymérisation se déroule sur des temps courts (quelques secondes).

VIII. 1. MICROSTRUCTURATION

La figure II. 61 illustre la technique de microstructuration que nous avons suivie. La première étape consiste à préparer une première couche de polymère. Afin d'atteindre cet objectif, un film fin de monomère multi-acrylate de type TMPTA (triacrylate de triméthylolpropane) en présence de l'alcoxyamine **ALC9** sur un wafer de silice est irradié [150]. Un film polymère réticulé portant le fragment nitroxyde en bout de chaîne à la surface est alors formé. Pour la deuxième étape, un second monomère est déposé au-dessus du film et une irradiation UV est effectuée à travers un masque. La polymérisation du second monomère se déroule à partir de la surface et se propage en hauteur. Après irradiation, l'échantillon est lavé et le nouveau polymère formé porte à sa surface le fragment nitroxyde en bout de chaîne qui peut encore être réamorcée.

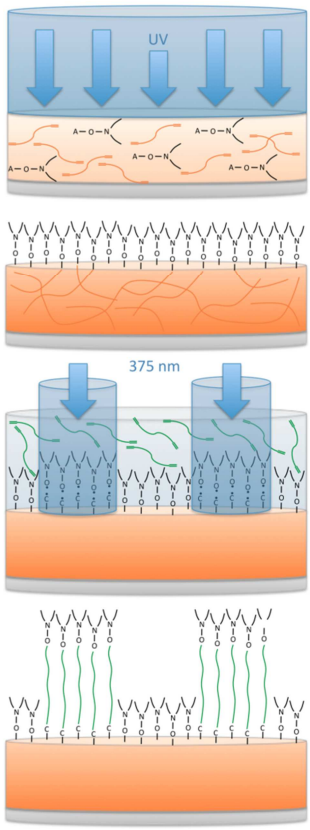


Figure II. 61. Description du photopatterning (adaptée de [150])

Les résultats obtenus sur l'élaboration de différents motifs par photopolymérisation [150] sont regroupés sur la figure II. 62. La figure II. 62.a) et montrent que la première irradiation pour préparer le film de **E605/ALC9** a une influence considérable sur la seconde polymérisation. A noter que dans chaque cas (10s, 50s et 200s d'irradiation) il y a réamorçage de la seconde polymérisation prouvant indiscutablement le caractère vivant du polymère. Il est également possible d'obtenir des couches d'épaisseur variable allant de quelques nanomètres jusqu'à des centaines de nanomètres permettant de moduler aisément la topologie du motif formé.

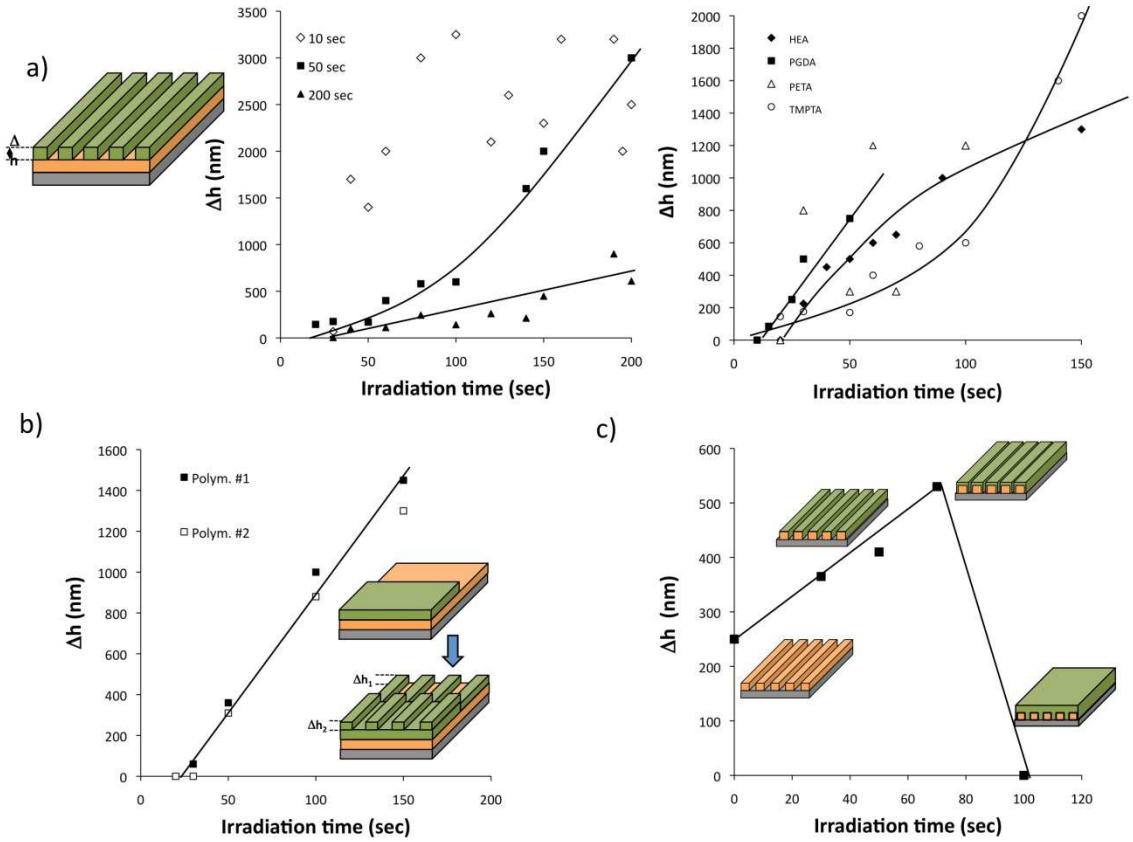


Figure II. 62.a) Polymérisation du monomère TMPTA sur un film polymérisé de E605/ALC9 avec différents temps d'irradiation (10, 50 et 200 secondes) et influence de la nature du monomère sur l'épaisseur du polymère b) Comparaison de la première et de la seconde polymérisation. c) réamorçage possible (dans chaque cas intensité = 22 mW.cm^2) (adaptée de [150])

La figure II. 62.a) montre qu'il est possible d'utiliser une large gamme de monomères pour le réamorçage. Quatre monomères différents ont été polymérisés avec succès, chacun avec une fonctionnalité et une viscosité différente. Pour les monomères à faible viscosité (HEA, PGDA et TMPTA), une évolution linéaire de l'épaisseur est constatée en fonction du temps d'irradiation.

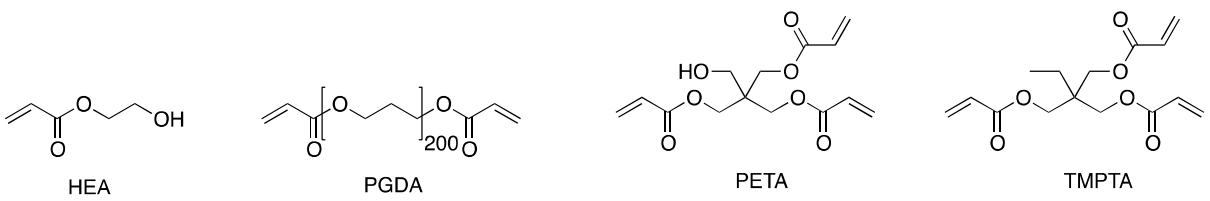


Figure II. 63. Structure des monomères utilisés

L'utilisation de différents types de monomères a permis la préparation de motif présentant des architectures complexes.

La figure II. 62.b) et c) illustrent le potentiel des alcoxyamines que nous avons synthétisées pour l'élaboration de microstructure polymères sur surface. En effet, grâce à un choix de masques appropriés de multiples motifs (lignes et marches) ont été obtenus par réamorçage successif et ce sans addition d'amorceur supplémentaire [151]. Nous constatons une excellente homogénéité en fonction des zones irradiées. Leur hauteur correspond à l'épaisseur qui est polymérisée lors de la deuxième irradiation. Les microstructures ont été visualisées et mesurées par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie interférométrique.

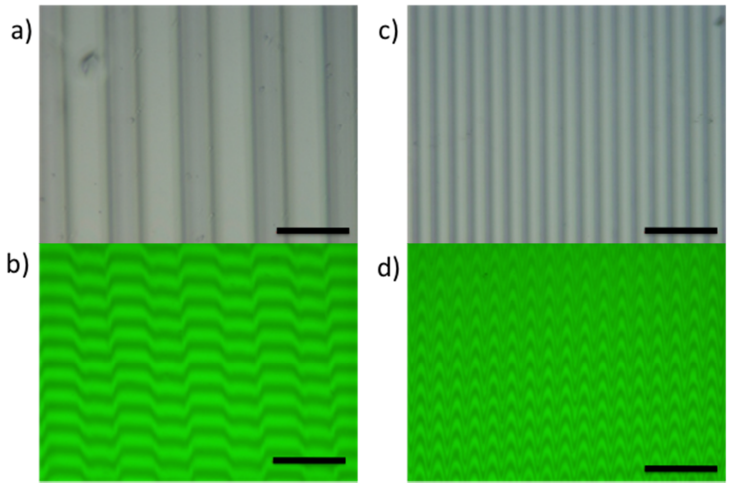


Figure II. 64.a) et b) sont respectivement l'image par AFM et l'image par microscopie par interférences pour des grilles de 100 µm de largeur par repolymérisation NMP2. c) et d) sont respectivement l'image par AFM et l'image par microscopie par interférences pour des grilles de 25 µm de largeur. (échelle = 100 µm) (adaptée de [151])

VIII. 2. Fabrication de motifs par ecriture laser

L'équipe d'Olivier Soppera a également montré qu'il était possible d'élaborer des motifs par gravure laser grâce à l'utilisation de l'alcoxyamine **ALC9** [150]. L'écriture laser est une technique efficace pour la production de structures 2D et 2.5D (création de structures pseudo-3D) par déplacement du laser à la surface d'un échantillon (Figure II. 65). De plus, l'écriture laser n'a jamais été utilisée pour fabriquer des motifs et encore moins par photopolymérisation vivante qui s'effectue habituellement sous une intensité lumineuse faible. Dans notre cas, la source laser est une diode émettant à 375 nm de 16 mW.

Si le laser passe une seconde fois au même endroit comme on peut le voir sur la figure II. 65, une réaction de polymérisation pourra être à nouveau déclenchée et formée une structure complexe.

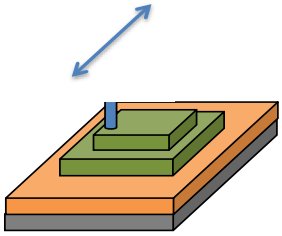


Figure II. 65. Schéma du procédé d'écriture laser (adaptée de [150]**)**

La figure II. 66 représente l'évolution de la hauteur en polymère selon le temps d'irradiation lors de l'écriture avec la diode laser à 365 nm. Une augmentation contrôlée de l'épaisseur avec le temps d'exposition est clairement observée. Ceci démontre la possibilité de réamorcer le polymère vivant sous irradiation du laser.

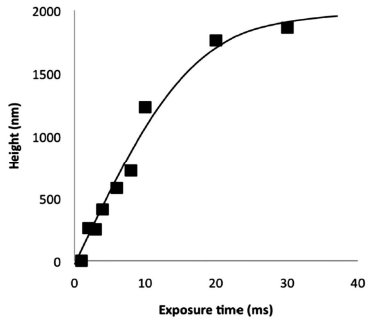
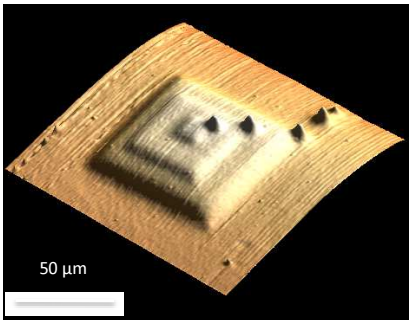


Figure II. 66. Influence du temps d'exposition sur la hauteur du polymère (adaptée de [150]**)**

Dans ces conditions, Il faut noter que le temps d'irradiation nécessaire à former des polymères est extrêmement court. En effet, il faut moins de 1 ms pour écrire une structure ayant une hauteur de 100 nm. De plus, l'épaisseur des structures peut varier entre 100 nm à 2 microns, ce qui permet d'envisager de nombreuses possibilités pour la création de microstructures. Ainsi nous avons réussi à créer une forme de type pyramide en utilisant l'alcoxyamine **ALC9** et le monomère TMPTA. Chaque couche de la pyramide représente une réaction de réamorçage. Ainsi, cette approche démontre à nouveau le caractère au moins partiellement vivant couches de polymères obtenus avec **ALC9**. Typiquement, la première couche a une épaisseur de 27 nm, la suivante de 13 nm et la dernière de 9nm.

a)



b)

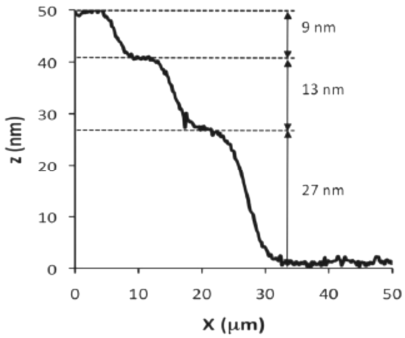


Figure II. 67.a) Microstructure observée par AFM b) Hauteur de chaque épaisseur (adaptée de [150])

IX. CONCLUSION

Les données rassemblées dans ce chapitre permettent tirer de nombreux enseignements sur le processus photochimique intervenant lors de la photolyse des alcoxyamines. Grâce aux différentes techniques d'analyse (RPE, spectrométrie de masse, GPC, HPLC) combinées à une étude théorique modèle, nous avons montré que le processus de dissociation homolytique des alcoxyamines synthétisées est dépendant de leur structure. En particulier, une compétition entre l'homolyse des liaisons NO-C, N-OC et C-NOC a été mise en évidence.

De plus, nous avons remarqué que le substituant alkyle (styryle, acrylate et héxyle) ainsi que la position du chromophore ont une influence importante sur l'homolyse des alcoxyamines.

Toutefois, l'utilisation de l'alcoxyamine **ALC9** pour la préparation de motifs de surface a permis de montrer l'efficacité du procédé NMP2 et révèle le caractère vivant des polymères préparés au préalable.

Nous avons constaté que le chromophore benzophénone n'est pas le candidat idéal pour assurer une décomposition optimale de l'alcoxyamine. Ce fait a été démontré expérimentalement par des ruptures non sélectives des alcoxyamines et confirmé par l'étude théorique d'alcoxyamine portant un chromophore de la même famille (l'acétophénone).

Afin de surmonter ces inconvénients, nous avons choisi de nous orienter vers des chromophores polycycliques. Parmi les différentes possibilités, nous avons choisi de nous intéresser aux chromophores naphtalène et pyrène car il existe de nombreux dérivés commerciaux. De plus ces chromophores agissent comme des photosensibilisateurs efficaces.

De plus, un des avantages du pyrène est qu'il absorbe dans le visible offrant la possibilité de préparer des polymères sous lumière visible par NMP2. Dans un second temps sur la base de l'étude théorique, afin d'éviter la possible β-fragmentation (dissociation de la liaison C-NOC), nous avons tenté d'introduire un espaceur entre le chromophore et la fonction aminoxyle.

X. BIBLIOGRAPHIE

[1] N. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. 2010.

[2] J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis*. Wiley, 2012.

[3] A. C. Bhasikuttan, A. K. Singh, D. K. Palit, A. V Sapre, and J. P. Mittal, 'Laser Flash Photolysis Studies on the Monohydroxy Derivatives of Benzophenone', *J. Phys. Chem. A*, vol. 5639, no. 97, pp. 3470–3480, 1998.

[4] B. George and R. Dhamodharan, 'A study of the photopolymerization kinetics of methyl methacrylate using novel benzophenone initiators', *Polym. Int.*, vol. 50, no. 8, pp. 897–905, 2001.

[5] J. P. Fouassier, D. Ruhlmann, B. Graff, F. Morlet-Savary, and F. Wieder, 'Excited state processes in polymerization photoinitiators', *Prog. Org. Coatings*, vol. 25, no. 3, pp. 235–271, 1995.

[6] S. Hu, J. H. Malpert, X. Yang, and D. C. Neckers, 'Exploring chromophore tethered aminoethers as potential photoinitiators for controlled radical polymerization', *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 2, pp. 445–452, 2000.

[7] J. C. Scaiano, T. J. Connolly, N. Mohtat, and C. N. Pliva, 'Exploratory study of the quenching of photosensitizers by initiators of free radical "living" polymerization', *Can. J. Chem.*, vol. 75, pp. 92–97, 1997.

[8] Y. Guillaneuf, D. Bertin, D. Gigmes, D. L. Versace, J. Lalevée, and J. P. Fouassier, 'Toward nitroxide-mediated photopolymerization', *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2204–2212, 2010.

[9] D. L. Versace, J. Lalevée, J. P. Fouassier, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, and D. Bertin, 'Photosensitized alkoxyamines as bicomponent radical photoinitiators', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 48, no. 13, pp. 2910–2915, 2010.

[10] D. L. Versace, J. Lalevée, J. P. Fouassier, Y. Guillaneuf, D. Bertin, and D. Gigmes, 'Photodissociation rate constants of new light sensitive alkoxyamines', *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 31, no. 15, pp. 1383–1388, 2010.

[11] Y. Guillaneuf, D. L. Versace, D. Bertin, J. Lalevée, D. Gigmes, and J. P. Fouassier, 'Importance of the position of the chromophore group on the dissociation process of light sensitive alkoxyamines', *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 31, no. 21, pp. 1909–1913, 2010.

[12] D.-L. Versace, Y. Guillaneuf, D. Bertin, J. P. Fouassier, J. Lalevée, and D. Gigmes, 'Structural effects on the photodissociation of alkoxyamines.', *Org. Biomol. Chem.*, vol. 9, no. 8, pp. 2892–2898, 2011.

[13] S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, and H. Fischer, 'Factors influencing the C-O-bond homolysis trialkylhydroxylamines', *Macromolecules*, vol. 33, no. 12, pp. 4403–4410, 2000.

[14] A. Nilsen and R. Braslau, 'Nitroxide decomposition: Implications toward nitroxide design for applications in living free-radical polymerization', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 697–717, 2006.

[15] B. P. Soule, F. Hyodo, K. Matsumoto, N. L. Simone, J. A. Cook, M. C. Krishna, and J. B. Mitchell, 'Therapeutic and Clinical Applications of Nitroxide Compounds', *Antioxid. Redox Signal.*, vol. 9, no. 10, pp. 1731–1744, 2007.

[16] J. P. Blinco, K. E. Fairfull-Smith, B. J. Morrow, and S. E. Bottle, 'Profluorescent Nitroxides as Sensitive Probes of Oxidative Change and Free Radical Reactions', *Aust. J. Chem.*, vol. 64, no. 4, pp. 373–389, 2011.

[17] E. G. Bagryanskaya and S. R. A. Marque, 'Scavenging of organic C-centered radicals by nitroxides.', *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 9, pp. 5011–5056, 2014.

[18] T. Yamasaki, F. Mito, Y. Ito, S. Pandian, Y. Kinoshita, K. Nakano, R. Murugesan, K. Sakai, H. Utsumi, and K. Yamada, 'Structure-reactivity relationship of piperidine nitroxide: electrochemical, ESR and computational studies.', *J. Org. Chem.*, vol. 76, no. 2, pp. 435–440, 2011.

[19] I. V. Tikhonov, V. D. Sen', L. I. Borodin, E. M. Pliss, V. A. Golubev, and A. I. Rusakov, 'Effect of the structure of nitroxyl radicals on the kinetics of their acid-catalyzed disproportionation', *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 27, no. 2, pp. 114–120, 2014.

[20] H. Fischer, A. Kramer, S. R. A. Marque, and P. Nesvadba, 'Steric and Polar Effects of the Cyclic Nitroxyl Fragment on the C–ON Bond Homolysis Rate Constant', *Macromolecules*, vol. 38, no. 24, pp. 9974–9984, 2005.

[21] S. Marque, 'Influence of the nitroxide structure on the homolysis rate constant of alkoxyamines: a Taft-Ingold analysis.', *J. Org. Chem.*, vol. 68, no. 20, pp. 7582–7590, 2003.

[22] A. Studer and T. Vogler, 'Product Class 2 : Nitroxyl Radicals (Nitroxides)', *Sci. Synth.*, pp. 845–850, 2014.

[23] E. G. Rozantsev and V. D. Sholle, 'Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals', *Synthesis (Stuttg).*, vol. 4, pp. 190–202, 1971.

[24] E. Cote, L. Cha, M. Difazio, J. Robbins, J. Kotrola, T. Nocentini, and K. Schoening, 'Development of a Scalable Synthesis of Oligomeric', *Org. Process Res. Dev. extensive*, vol. 18, pp. 1843–1849, 2014.

[25] R. W. Murray and M. Singh, 'A convenient high synthesis of nitroxides', *Tetrahedron Lett.*, vol. 29, no. 37, pp. 4677–4680, 1988.

[26] M. Brik, 'Oxidation of Secondary Amines to Nitroxides with Oxone in Aqueous Buffered Solution.', *Tetrahedron Lett.*, vol. 36, no. 31, pp. 5519–5522, 1995.

[27] H. Sakuragi and O. Simamura, 'Diarylnitroxides: Their formation from diarylamines by oxidation with peroxybensoic acid and decomposition of alumina', *Tetrahedron Lett.*, vol. 52, pp. 3945–3948, 1964.

[28] H. C. Shi and Y. Li, 'Formation of nitroxide radicals from secondary amines and peracids: A peroxyl radical oxidation pathway derived from electron spin resonance detection and density functional theory calculation', *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 271, pp. 32–41, 2007.

[29] T. Toda, E. Mori, and K. Murayama, 'Studies on Stable Free Radicals. IX. Peroxy Acid Oxidation of Hindered Secondary Amines to Nitroxide Radicals', *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 45, no. 6. pp. 1904–1908, 1972.

[30] P. Tordo, J. Gillet, and O. Guerret, 'Method for preparing β-phosphorous nitroxide radicals', *US006624322B1*, 2003.

[31] D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, I. Bordeaux, T. Cedex, L. De Structure, and M. Cedex, 'Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n -Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 25, pp. 5929–5939, 2000.

[32] S. Masataka, S. Kubota, G. Young, W. Schade, and K. Warburton, 'Nitrones and nitroxides derived from oxazolines and dihydrooxazines', *J. Org. Chem.*, vol. 41, no. 20, pp. 3237–3241, 1976.

[33] S. D. Rychnovsky, T. Beauchamp, R. Vaidyanathan, and T. Kwan, 'Synthesis of Chiral Nitroxides and an Unusual Racemization Reaction.', *J. Org. Chem.*, vol. 63, no. 18, pp. 6363–6374, 1998.

[34] P. Alewood, H. Altaf, T. Jenkins, J. Perkins, A. Sharma, N. Siew, and P. Ward, 'Acyl Nitroxides. Part 1. Synthesis and Isolation', *J.C.S. Perkin I*, vol. 11, no. 1066, pp. 1066–1076, 1978.

[35] L. M. Field, P. M. Lahti, F. Palacio, and A. Paduan-Filho, 'Manganese(II) and copper(II) hexafluoroacetylacetonate 1:1 complexes with 5-(4-[N-tert-butyl-N-aminoxyl]phenyl)pyrimidine: Regiochemical parity analysis for exchange behavior of complexes between radicals and paramagnetic cations', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 33, pp. 10110–10118, 2003.

[36] A. Forrester and R. Ramasseul, 'Nitroxide Radicals. Part XVII.l Transannular Interactions in [2.2]Para- cyclophanyl Nitroxides', *J.C.S. Perkin I*, pp. 1753–1757, 1975.

[37] V. A. Reznikov and L. B. Volodarsky, 'Interaction of heterocyclic nitrones with organometallic reagents as a method for the synthesis of new types of nitroxides', *Tetrahedron*, vol. 49, no. 46, pp. 10669–10692, 1993.

[38] D. A. Shultz, K. E. Vostrikova, S. H. Bodnar, H. Koo, M. Whangbo, M. L. Kirk, E. C. Depperman, J. W. Kampf, and A. Arbor, 'Trends in Metal - Biradical Exchange Interaction for First-Row M II (Nitronyl Nitroxide-Semiquinone) Complexes', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 6, pp. 1607–1617, 2003.

[39] P. Astolfi and P. Stipa, 'Synthesis and Thermal Stability of Benzoxazine Nitroxides', *J. Org. Chem.*, vol. 76, pp. 9253–9260, 2011.

[40] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, and C. J. Hawker, 'Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 16, pp. 3904–3920, 1999.

[41] R. Toba, H. Gotoh, and K. Sakakibara, 'Scavenging and characterization of short-lived radicals using a novel stable nitroxide radical with a characteristic UV-vis absorption spectrum.', *Org. Lett.*, vol. 16, no. 15, pp. 3868–3871, 2014.

[42] F. Choteau, B. Tuccio, F. A. Villamena, L. Charles, B. Pucci, and G. Durand, 'Synthesis of tris-hydroxymethyl-based nitrone derivatives with highly reactive nitronyl carbon', *J. Org. Chem.*, vol. 77, no. 2, pp. 938–948, 2012.

[43] N. Gruber, L. L. Piehl, E. Rubin de Celis, J. E. Díaz, M. B. García, P. Stipa, and L. R. Orelli, 'Amidinoquinoxaline N-oxides as novel spin traps', *RSC Adv.*, vol. 5, no. 4, pp. 2724–2731, 2015.

[44] Y. Han, B. Tuccio, R. Lauricella, A. Rockenbauer, J. L. Zweier, and F. A. Villamena, 'Synthesis and spin-trapping properties of a new spirolactonyl nitrone', *J. Org. Chem.*, vol. 73, no. 7, pp. 2533–2541, 2008.

[45] A. K. Hoffmann and A. T. Henderson, 'New stable free radical: di-t-butylnitroxide', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, no. 1920, pp. 4671–4672, 1961.

[46] A. K. Hoffmann, A. M. Feldman, and E. Gelblum, 'Reactions of Organoalkali Compounds with Nitro Compounds: A New Synthesis of Nitroxides', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 4, pp. 646–650, 1964.

[47] J. C. Brand, B. P. Roberts, and J. N. Winter, 'Trialkylsilylaminyl Radicals. Part I . Electron Spin Resonance Studies of the Photolysis of Silylated Hydrazines, Hydroxylamines, Triazenes and Tetrazenes', *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pp. 261–270, 1983.

[48] I. K. O'Neill, R. C. Von Borstel, C. T. Miller, J. Long, and H. Bartsch, *N-Nitroso compounds: Occurence, biological effects and relevance to human cancer*. 1985.

[49] A. S. Nazran and D. Griller, 'Hydrogen abstraction from amines: formation of aminyl vs. alpha-aminoalkyl radicals', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 7, pp. 1970–1971, 1983.

[50] J. R. Roberts and K. U. Ingold, 'Kinetic Applications of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. X. Reactions of Some Alkylamino Radicals in Solution', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 3, pp. 3228–3235, 1973.

[51] A. C. Greene and R. B. Grubbs, 'Current Methods for N -Alkoxyamine Synthesis', *ACS Symp. Ser.*, pp. 81–93, 2009.

[52] P. Nesvadba, 'N-Alkoxyamines: Synthesis, Properties, and Applications in Polymer Chemistry, Organic Synthesis, and Materials Science', *Chimia (Aarau).*, vol. 60, no. 12, pp. 832–840, 2006.

[53] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, and W. Devonport, 'Initiating systems for nitroxide-mediated "living" free radical polymerizations: synthesis and evaluation', *Macromolecules*, vol. 29, no. 16, pp. 5245–5254, 1996.

[54] J. M. Catala, F. Bubel, and S. Ouland Hammouch, 'Living Radical Polymerization: Kinetic Results', *Macromolecules*, vol. 28, pp. 8441–8443, 1995.

[55] D. Gigmes, A. Gaudel-Siri, S. R. A. Marque, D. Bertin, P. Tordo, P. Astolfi, L. Greci, and C. Rizzoli, 'Alkoxyamines of stable aromatic nitroxides: N-O vs. C-O bond homolysis', *Helv. Chim. Acta*, vol. 89, no. 10, pp. 2312–2326, 2006.

[56] D. E. Bergbreiter and B. Walchuk, 'Meisenheimer Rearrangement of Allyl', *Macromolecules*, vol. 31, no. 18, pp. 6380–6382, 1998.

[57] J. Meisenheimer, 'Uber eine eigenartdge Umlagerung des Methyl-allyl-anilin-N-oxy', *Bertchte d. D. Chem. Oesollschaf*, pp. 1667–1677, 1919.

[58] T. Takata, Y. Tsujino, S. Nakanishi, K. Nakamura, E. Yoshida, and T. Endo, 'Electrophilic 1,2-Addition of Oxoammonium Salts to Olefins.', *Chem. Lett.*, no. 9, pp. 937–938, 1999.

[59] D. H. Hunter, D. H. R. Barton, and W. J. Motherwell, 'Oxoammonium salts as oxidizing agents: 2,2,6,6-tetramethyl-1-oxopiperidinium chloride', *Tetrahedron Lett.*, vol. 25, no. 6, pp. 603–606, 1984.

[60] R. Z. Golubev VA., Miklyush RV., 'Synthesis of keto esters of n-oxypiperidine', *Izvest. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.*, pp. 656–658, 1972.

[61] T. Ren, Y.-C. Liu, and Q.-X. Guo, 'Selective Oxyfunctionalization of Ketones Using 1-Oxopiperidinium Salt.', *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 69, no. 10, pp. 2935–2941, 1996.

[62] C. J. Hawker and J. L. Hedrick, 'Accurate Control of Chain Ends by a Novel "Living" Free-Radical Polymerization Process', *Macromolecules*, vol. 28, no. 8, pp. 2993–2995, 1995.

[63] D. Wang, X. Bi, and Z. Wu, 'Convenient Synthesis and Application of a New Unimolecular Initiator', *Bull. Med. Libr. Assoc.*, vol. 33, no. 7, pp. 2293–2295, 2000.

[64] F. Aldabbagh, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, and S. H. Thang, 'The reactivity of nitroxides towards alkenes', *Tetrahedron Lett.*, vol. 41, no. 19, pp. 3673–3676, 2000.

[65] D. Wang and Z. Wu, 'Initiators for Living Radical Polymerizations', *Macromolecules*, vol. 10, no. 98, pp. 6727–6729, 1998.

[66] Y. Guillaneuf, J. L. Couturier, D. Gigmes, S. R. a Marque, P. Tordo, and D. Bertin, 'Synthesis of highly labile SG1-based alkoxyamines under photochemical conditions', *J. Org. Chem.*, vol. 73, no. 12, pp. 4728–4731, 2008.

[67] R. Braslau, L. C. Burrill II, M. Siano, N. Naik, R. K. Howden, and L. K. Mahal, 'Low-Temperature Preparations of Unimolecular Nitroxide Initiators for " Living " Free Radical Polymerizations', *Macromolecules*, vol. 30, no. 21, pp. 6445–6450, 1997.

[68] C. Wetter, K. Jantos, K. Woithe, and A. Studer, 'Intermolecular radical addition and addition/cyclization reactions of alkoxyamines onto nonactivated alkenes', *Org. Lett.*, vol. 5, no. 16, pp. 2899–2902, 2003.

[69] U. Jahn, 'Highly Efficient Generation of Radicals from Ester Enolates by the Ferrocenium Ion. Application to Selective alpha-Oxygenation and Dimerization Reactions of Esters.', *J. Org. Chem.*, vol. 63, no. 21, pp. 7130–7131, 1998.

[70] T. J. Connolly, M. V Baldovf, N. Mohtat, and J. C. Scaiano, 'Tetrahedron Letters', vol. 37, no. 28, pp. 4919–4922, 1996.

[71] A. Studer, K. Harms, C. Knoop, C. Mu, and T. Schulte, 'New Sterically Hindered Nitroxides for the Living Free Radical Polymerization : X-ray Structure of an R-H-Bearing Nitroxide', *Macromolecules*, vol. 37, pp. 27–34, 2004.

[72] R. B. Grubbs, J. K. Wegrzyn, and Q. Xia, 'One-step synthesis of alkoxyamines for nitroxide-mediated radical polymerization.', *Chem. Commun.*, no. 1, pp. 80–82, 2005.

[73] V. Sciannamea, R. Jérôme, and C. Detrembleur, 'In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: Their understanding and optimization', *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 3, pp. 1104–1126, 2008.

[74] K. Matyjaszewski, 'The importance of exchange reactions in controlled/living radical polymerization in the presence of alkoxyamines and transition metals', *Macromol. Symp.*, vol. 61, pp. 47–61, 1996.

[75] K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, and Z. Metzner, 'Simple and Efficient Synthesis of Various Alkoxyamines for Stable Free Radical Polymerization', *Macromolecules*, vol. 31, no. 17, pp. 5955–5957, 1998.

[76] K. Matyjaszewski, 'Method for preparation of alkoxyamines from nitroxyl radicals', *US005910549A*, 1999.

[77] D. Bertin, D. Gigmes, C. Le Mercier, S. R. A. Marque, and P. Tordo, 'Factors influencing C-ON bond homolysis in alkoxyamines: unexpected behavior of SG1 (N-(2-methyl-2-propyl)- N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-N-oxyl)-based alkoxyamines.', *J. Org. Chem.*, vol. 69, no. 15, pp. 4925–4930, 2004.

[78] C. Le Mercier, S. Acerbis, D. Bertin, F. Chauvin, D. Gigmes, O. Guerret, M. Lansalot, S. Marque, F. Le Moigne, H. Fisher, and P. Tordo, 'Design and Use of B-Phosphorus Nitroxides and Alkoxiamines in Controlled/"Living" Free Radical Polymerisations', *Macromol. Symp.*, vol. 182, pp. 225–247, 2002.

[79] W. Thiessen and T. Wolff, 'New and improved routes to alkoxyamine initiators for controlled radical polymerisation', *Des. Monomers Polym.*, vol. 8, no. 5, pp. 397–407, 2005.

[80] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, and B. Charleux, 'Nitroxide-mediated polymerization', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 63–235, 2013.

[81] S. Harrisson, P. Couvreur, and J. Nicolas, 'Simple and efficient copper metal-mediated synthesis of alkoxyamine initiators', *Polym. Chem.*, vol. 2, pp. 1859–1865, 2011.

[82] M. Bothe and G. Schmidt-Naake, 'An improved catalytic method for alkoxyamine synthesis - Functionalized and biradical initiators for nitroxide-mediated radical polymerization', *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, no. 10, pp. 609–613, 2003.

[83] T. Krause, W. D. Habicher, M. Messerschmidt, and B. I. Voit, 'A novel method for the synthesis of alkoxyamine initiators for nitroxide-mediated radical polymerization using Mn(OAc)3 as electron-transfer reagent', *Des. Monomers Polym.*, vol. 7, no. 4, pp. 391–397, 2004.

[84] J. Dao, D. Benoit, and C. J. Hawker, 'A versatile and efficient synthesis of alkoxyamine LFR initiators via manganese based asymmetric epoxidation catalysts', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 36, no. 12, pp. 2161–2167, 1998.

[85] T. Nagashima and D. P. Curran, 'Reactions of Tempo with Alkylsamarium and Other Organometallic Reagents', *Synlett*, vol. 1996, no. 4, pp. 330–332, 1996.

[86] M. S. Maji, T. Pfeifer, and A. Studer, 'Oxidative Homocoupling of Aryl, Alkenyl, and Alkynyl Grignard Reagents with TEMPO and Dioxygen', *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 49, pp. 9547–9550, 2008.

[87] M. S. Maji and A. Studer, 'Transition-metal-free oxidative homocoupling of aryl, alkenyl, and alkynyl Grignard reagents with TEMPO', *Synthesis (Stuttg).*, no. 14, pp. 2467–2470, 2009.

[88] A. J. Herrera and A. Studer, '1,3-Dithiane-Derived Alkoxyamines as One-Carbon Radical Precursors', *Synthesis (Stuttg).*, no. 9, pp. 1389–1396, 2005.

[89] A. Dichtl, M. Seyfried, and K. U. Schoening, 'A novel method for the synthesis of N-alkoxyamines starting from nitroxide radicals and ketones', *Synlett*, no. 12, pp. 1877–1881, 2008.

[90] K. U. Schoening, W. Fischer, S. Hauck, A. Dichtl, and M. Kuepfert, 'Synthetic studies on N-alkoxyamines: A mild and broadly applicable route starting from nitroxide radicals and aldehydes', *J. Org. Chem.*, vol. 74, no. 4, pp. 1567–1573, 2009.

[91] A. Daignault and E. L. Eliel, '2-Cyclohexyloxyethanol', *Org. Synth.*, vol. 47, p. 37, 1967.

[92] M. F. Mechelke and D. F. Wiemer, 'Synthesis of Farnesol Analogues through Cu(I) - Mediated Displacements of Allylic THP Ethers by Grignard Reagents', *J. Org. Chem.*, vol. 64, no. 13, pp. 4821–4829, 1999.

[93] R. Sterzycki, 'Pyridinium Tosylate, a mild catalyst for formation and cleavage of dioxolana-type acetals', *Synthesis (Stuttg).*, no. 9, pp. 724–725, 1979.

[94] H. Uda and H. Hagiwara, 'A Total Synthesis of (+)-Perrottetianal A', *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 1351–1353, 1987.

[95] G. Bauduin, D. Bondon, Y. Pietrasanta, and B. Pucci, 'Reactions de transcetalisation—II', *Tetrahedron*, vol. 34, no. 22, pp. 3269–3274, 1978.

[96] P. Grieco, M. Nishizawa, T. Oguri, S. Burke, and N. Marinovic, 'Sesquiterpene Lactones: Total Synthesis of (+-)-Vernolepin and (+-)-Vernomenin', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 77, pp. 5773–5780, 1977.

[97] P. A. Grieco, Y. Yokoyama, G. P. Withers, F. J. Okuniewicz, and C. J. Wang, 'C-12 Substituted Prostaglandins: Synthesis and Biological Evaluation of (+-)- 12-Hydroxyprostaglandin F Methyl Ester', *J. Org. Chem.*, vol. 43, no. 21, pp. 4178–4182, 1978.

[98] S. E. Sen, S. L. Roach, J. K. Boggs, G. J. Ewing, and J. Magrath, 'Ferric Chloride Hexahydrate: A mild hydrolytic agent for the deprotection of acetals', *J. Org. Chem.*, vol. 62, no. 19, pp. 6684–6686, 1997.

[99] J. M. Conia, M. Pellet, A. Lechevallier, and F. Huet, 'Wet silica gel; A convenient reagent for deacetalization', *Synthesis (Stuttg).*, no. 1, pp. 63–65, 1978.

[100] C. Johnson, G. Moad, D. Solomon, T. Spurling, and D. Vearing, 'The Application of Supercomputers in Modeling Chemical Reaction Kinetics: Kinetic Simulation of "Quasi-Living" Radical Polymerization', *Aust. J. Chem.*, vol. 43, no. 7, p. 1215, 1990.

[101] H. Fischer, 'The persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations', *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 12, pp. 3581–3610, 2001.

[102] D. Gigmes, D. Bertin, C. Lefay, and Y. Guillaneuf, 'Kinetic modeling of nitroxide-mediated polymerization: Conditions for living and controlled polymerization', *Macromol. Theory Simulations*, vol. 18, no. 7–8, pp. 402–419, 2009.

[103] S. Hammond, 'A Correlation of Reaction Rates', *Trans. Faraday Soc.*, vol. 77, no. 3, pp. 334–338, 1953.

[104] G. A. Kovtun, V. A. Golubev, and S. Khimieheskaya, 'Interaction of peroxide radicals with esters of hydrxylamines', *Izv. Akad. Nauk SSSR*, no. 10, pp. 2115–2121, 1974.

[105] C. A. Bacon, N. R. Cameron, and A. J. Reid, 'Homolysis and Decomposition of Alkoxyamines Containing PROXYL and TEMPO Residues: A Comparison', *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 204, no. 16, pp. 1923–1932, 2003.

[106] P. Stipa, L. Greci, P. Carioni, and E. Damiani, 'Synthesis and thermal stability of alkoxyamines', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 55, pp. 323–327, 1997.

[107] M. Y. Zaremski, A. V. Plutalova, M. B. Lachinov, and V. B. Golubev, 'Concept for quasiliving nitroxide-mediated radical copolymerization', *Macromolecules*, vol. 33, no. 12, pp. 4365–4372, 2000.

[108] T. Kothe, S. Marque, R. Martschke, M. Popov, and H. Fischer, 'Radical reaction kinetics during homolysis of N -alkoxyamines : verification of the persistent radical effect', *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no. 2, pp. 1553–1559, 1998.

[109] G. Ananchenko and K. Matyjaszewski, 'Controlled/living radical polymerization of tert-butyl acrylate mediated by chiral nitroxides. A stereochemical study', *Macromolecules*, vol. 35, no. 22, pp. 8323–8329, 2002.

[110] A. Goto and T. Fukuda, 'Kinetic Study on Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate', *Macromolecules*, vol. 62, pp. 618–623, 1999.

[111] T. Fukuda and A. Goto, 'Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization', *Macromol Rapid Commun*, vol. 18, no. 8, pp. 683–688, 1997.

[112] G. S. Ananchenko and H. Fischer, 'Decomposition of Model Alkoxyamines in Simple and Polymerizing Systems.I.2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-N-oxyl-Based Compounds', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 39, pp. 3604–3621, 2001.

[113] G. S. Ananchenko, M. Souaille, H. Fischer, C. LeMercier, and P. Tordo, 'Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. II. Diastereomeric N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethyl-phosphono-2,2-dimethyl-propyl)-aminoxyl-based compounds', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 40, no. 19, pp. 3264–3283, 2002.

[114] L. Lichun, G. K. Hamer, and M. K. Georges, 'A quantitative 1H NMR method for the determination of alkoxyamine dissociation rate constants in stable free radical polymerization. Application to styrene dimer alkoxyamines', *Macromolecules*, vol. 39, no. 26, pp. 9201–9207, 2006.

[115] G. Ananchenko, S. Marque, D. Gigmes, D. Bertin, and P. Tordo, 'Diastereomeric excess upon cleavage and reformation of diastereomeric alkoxyamines.', *Org. Biomol. Chem.*, vol. 2, no. 5, pp. 709–715, 2004.

[116] D. Bertin, D. Gigmes, S. Marque, and P. Tordo, '31P NMR measurement of the homolysis rate constant of the C-ON bond of β-phosphorylated alkoxyamines', *e-Polymer*, no. 002, pp. 1–9, 2003.

[117] S. Marque, H. Fischer, E. Baier, and A. Studer, 'Factors influencing the C-O bond homolysis of alkoxyamines: Effects of H-bonding and polar substituents', *J. Org. Chem.*, vol. 66, no. 4, pp. 1146–1156, 2001.

[118] M. V. Ciriano, H. Korth, W. B. Van Scheppingen, and P. Mulder, 'Thermal Stability of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) and Related N-Alkoxyamines', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 27, pp. 6375–6381, 1999.

[119] D. Gigmes, S. Marque, and D. Bertin, 'Trialkylhydroxylamines (alkoxyamines) in radical chemistry: Preparation, stability and applications', *Recent Res. Dev. Org. Chem.*, vol. 10, pp. 63–121, 2006.

[120] D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, and P. Tordo, 'Polar, Steric, and Stabilization Effects in Alkoxyamines C–ON Bond Homolysis: A Multiparameter Analysis', *Macromolecules*, vol. 38, no. 7, pp. 2638–2650, 2005.

[121] M. Charton, 'The Upsilon Steric Parameter Definition And Determination', *Top. Curr. Chem.*, vol. 114, pp. 57–91, 1983.

[122] C. Rüchardt, 'Steric Effects in Free Radical Chemistry', *Top. Curr. Chem.*, vol. 88, pp. 1–32, 1980.

[123] D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, S. Milardo, J. Peri, and P. Tordo, 'Long-Range Polar Effect on the C-ON Bond Homolysis in (tert-Butyl[1-(diethylphosphonyl)-2,2-dimethylpropyl]aminoxyl) SG1-Based Alkoxyamines', *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 69, no. 12, pp. 2223–2238, 2004.

[124] E. Beaudoin, D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, D. Siri, and P. Tordo, 'Alkoxyamine C-ON bond homolysis: Stereoelectronic effects', *European J. Org. Chem.*, no. 7, pp. 1755–1768, 2006.

[125] A. Gaudel-Siri, D. Siri, and P. Tordo, 'Homolysis of N-alkoxyamines: A computational study', *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 2, pp. 430–438, 2006.

[126] D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, and P. Tordo, 'Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization.', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2189–2198, 2011.

[127] S. Marque, J. Sobek, H. Fischer, A. Kramer, P. Nesvadba, and W. Wunderlich, 'Steric effects of ring substituents on the decay and reformation kinetics of piperazinone-based alkoxyamines', *Macromolecules*, vol. 36, no. 9, pp. 3440–3442, 2003.

[128] S. Acerbis, E. Beaudoin, D. Bertin, D. Gigmes, S. Marque, and P. Tordo, 'Leveled steric effect in alkoxyamines of SG1-type', *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 205, no. 7, pp. 973–978, 2004.

[129] A. R. Forrester, F. A. Neugebauer, H. Fischer, K. H. Hellwege, H. Landolt, and R. Börnstein, *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology: Atomic and molecular physics. Magnetic properties of free radicals. Organic N-centered radicals and nitroxide radicals, Volume 9*. 1979.

[130] J. L. Brokenshire, J. R. Roberts, and K. U. Ingold, 'Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. VII. Self-reactions of iminoxy radicals', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, no. 20, pp. 7040–7049, 1972.

[131] R. A. Kaba and K. U. Ingold, 'Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 28. N-Alkoxy-N-alkylamino, N-alkoxyamino, and N-alkoxyanilino radicals', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, no. 23, pp. 7375–7380, 1976.

[132] M. Huix-Rotllant and N. Ferré, 'Theoretical study of the photochemical initiation in nitroxide-mediated photopolymerization', *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 25, pp. 4464–4470, 2014.

[133] M. V. Edeleva, I. A. Kirilyuk, D. P. Zubenko, I. F. Zhurko, S. R. A. Marque, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, and E. G. Bagryanskaya, 'Kinetic study of H-atom transfer in imidazoline-, imidazolidine-, and pyrrolidine-based alkoxyamines: Consequences for nitroxide-mediated polymerization', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 47, no. 23, pp. 6579–6595, 2009.

[134] M. Souaille and H. Fischer, 'Rate Enhancement and Retardation Strategies in Living Free Radical Polymerizations Mediated by Nitroxides and Other Persistent Species: A Theoretical Assessment', *Macromolecules*, vol. 35, no. 1, pp. 248–261, 2002.

[135] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides, 'Micromolding in capillaries: Applications in materials science', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 24, pp. 5722–5731, 1996.

[136] S. Kurosawa, H. Aizawa, Z. A. Talib, B. Atthoff, and J. Hilborn, 'Synthesis of tethered-polymer brush by atom transfer radical polymerization from a plasma-polymerized-film-coated quartz crystal microbalance and its application for immunosensors', *Biosens. Bioelectron.*, vol. 20, no. 6, pp. 1165–1176, 2004.

[137] H. Ichikawa, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichiyanagi, M. Chollet, L. Guerin, N. Dean, A. Cavalleri, S. Adachi, T. Arima, H. Sawa, Y. Ogimoto, M. Nakamura, R. Tamaki, K. Miyano, and S. Koshihara, 'Transient photoinduced "hidden" phase in a manganite.', *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 101–105, 2011.

[138] H. Ma, J. Hyun, P. Stiller, and A. Chilkoti, '"Non-Fouling" Oligo(ethylene glycol)-Functionalized Polymer Brushes Synthesized by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization', *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 338–341, 2004.

[139] A. Dirani, V. Roucoules, H. Haidara, and O. Soppera, 'Plasma polymer tailoring of the topography and chemistry of surfaces at the nanoscale', *Langmuir*, vol. 26, no. 22, pp. 17532–17539, 2010.

[140] O. Soppera, A. Dirani, A. Ponche, and V. Roucoules, 'Nanopatterning of plasma polymer reactive surfaces by DUV interferometry.', *Nanotechnology*, vol. 19, no. 39, p. 395304, 2008.

[141] A. Dirani, F. Wieder, V. Roucoules, A. Airoudj, and O. Soppera, 'Nanopatterning of plasma polymer thin films by ArF photolithography: Impact of polymer structure on patterning properties', *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, no. 7, pp. 571–581, 2010.

[142] R. Srinivasan and B. Braren, 'Ultraviolet laser ablation of organic polymers', *Chem. Rev.*, vol. 89, pp. 1303–1316, 1989.

[143] J. B. Hutchison, J. B. Hutchison, K. T. Haraldsson, K. T. Haraldsson, B. T. Good, B. T. Good, R. P. Sebra, R. P. Sebra, N. Luo, N. Luo, K. S. Anseth, K. S. Anseth, C. N. Bowman, and C. N. Bowman, 'Robust polymer microfluidic device fabrication via contact liquid photolithographic polymerization (CLiPP).', *Lab Chip*, vol. 4, no. 6, pp. 658–662, 2004.

[144] K. T. Haraldsson, J. B. Hutchison, R. P. Sebra, B. T. Good, K. S. Anseth, and C. N. Bowman, '3D polymeric microfluidic device fabrication via contact liquid photolithographic polymerization (CLiPP)', *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 113, no. 1, pp. 454–460, 2006.

[145] J. H. Ward, R. Bashir, and N. A. Peppas, 'Micropatterning of biomedical polymer surfaces by novel UV polymerization techniques', *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 56, no. 3, pp. 351–360, 2001.

[146] J. D. Manga, A. Polton, M. Tardi, and P. Sigwalt, 'Mechanism of the Polymerization of n-Butyl Acrylate Initiated by N,N-Diethyldithiocarbamate Derivatives . Part 1 . Photolysis of Butyl-2-(N,N-diethyldithiocarbamyl) propionate and Oligomerization of Butyl Acrylate', *Polym. Int.*, vol. 45, pp. 14–21, 1998.

[147] J. D. Manga, A. Polton, M. Tardi, and P. Sigwalt, 'Mechanism of the Polymerization of n-Butyl Acrylate Initiated by N,N-Diethyldithiocarbamate Derivatives. Part 2. Investigation of the Reaction Mechanism', *Polym. Int.*, vol. 45, pp. 243–254, 1998.

[148] J. E. Poelma, B. P. Fors, G. F. Meyers, J. W. Kramer, and C. J. Hawker, 'Fabrication of complex three-dimensional polymer brush nanostructures through light-mediated living radical polymerization', *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 27, pp. 6844–6848, 2013.

[149] B. P. Fors, J. E. Poelma, M. S. Menyo, M. J. Robb, D. M. Spokoyny, J. W. Kramer, J. H. Waite, and C. J. Hawker, 'Fabrication of unique chemical patterns and concentration gradients with visible light', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 38, pp. 14106–14109, 2013.

[150] S. Telitel, S. Telitel, J. Bosson, A. Spangenberg, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, J.-L. Clément, Y. Guillaneuf, D. Gigmes, and O. Soppera, 'Nitroxide Mediated Photopolymerization: A Versatile Tool for the Fabrication of Complex Multilayer Polyfunctional Copolymer Nanostructures', *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 5, 2014.

[151] S. Telitel, S. Telitel, J. Bosson, J. Lalevée, J.-L. Clément, M. Godfroy, J.-L. Fillaut, H. Akdas-Kilig, Y. Guillaneuf, D. Gigmes, and O. Soppera, 'UV-induced micropatterning of complex functional surfaces by photopolymerization controlled by alkoxyamines', *Langmuir*, vol. 31, no. 36, pp. 10026–10036, 2015.

Chapitre III

Alcoxyamines photosensibles à base de chromophores polycycliques

Sommaire

I. Choix du chromophore 156
II. Synthèses des alcoxyamines 158
II. 1. Synthèse des nitrones **N3**, **N4** et **N5** 159
II. 2. Synthèse des nitroxydes **NO3**, **NO4** et **NO5** 160
II. 3. Synthèse des alcoxyamines **ALC16**, **ALC17**, **ALC18**, **ALC19**, **ALC20** et **ALC21** 160
II. 4. Synthese des alcoxyamines **ALC22**, **ALC23** et **ALC24** 161
III. Etude physico-chimique 162
III. 1. Absorption UV-Visible des alcoxyamines 162
III. 2. Photodissociation des alcoxyamines 165
IV. Photopolymérisation 172
IV. 1. Photopolymérisation sous irradiation UV 172
IV. 2. Photopolymérisation sous irradiation de la lumière visible 174
IV. 3. Conclusion 175
V. Modification de la structure du nitroxyde 176
V. 1. Pourquoi ? 176
V. 2. Synthèse des alcoxyamines 176
V. 3. Etudes physico-chimiques 178
V. 4. Photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle 183
V. 5. Conclusion sur la photoreactivite des alcoxyamines 184
VI. Conclusion 186
VII. Bibliographie 187

I. Choix du chromophore

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que l'irradiation des alcoxyamines fonctionnalisées par le chromophore benzophénone menait à une compétition de rupture entre les liaisons NO-C et C-NOC. Afin d'éviter la rupture en position β du chromophore et obtenir de meilleurs rendements d'homolyse, nous avons décidé de modifier la structure et la photoréactivité des chromophores. Pour cela, nous avons choisi des chromophores de type polycycliques aromatiques.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont connus pour être des photosensibilisateurs efficaces. La photosensibilisation se déroule selon deux procédés abondamment décrits dans la littérature: transfert d'énergie et transfert d'électron [1]. Typiquement, un transfert d'énergie a lieu entre un photosensibilisateur excité et un photoamorceur à l'état fondamental. Le photoamorceur excité peut ensuite réagir (Figure III. 1).

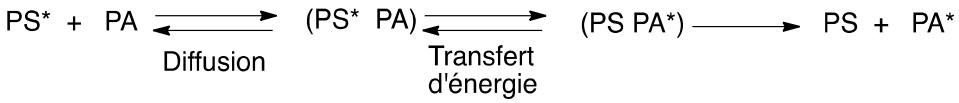


Figure III. 1. Réaction entre un photosensitisateur et un photoamorceur par transfert d'énergie (adaptée de [1])

Le transfert d'électron existe également dans des systèmes appropriés, du photosensibilisateur au photoamorceur. Une paire d'ions radicalaires est formée soit de l'état singulet soit de l'état triplet menant à des espèces réactives (Figure III. 2).

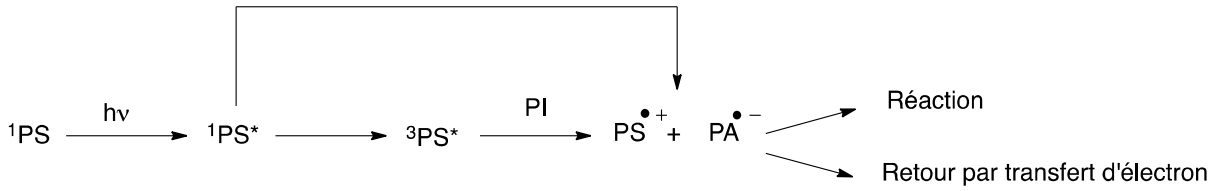


Figure III. 2. Réaction entre un photosensitisateur et un photoamorceur par transfert d'électron (adaptée de [1])

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques tels que l'anthracène, le pyrène, le périlène ou encore le *N*-vinylcarbazole sont des photosensibilisateurs efficaces pour la photolyse de photoamorceurs tels que les sels d'onium par transfert d'électron [2]–[6].

Notre choix s'est donc porté sur le naphtalène et le pyrène dont il existe de nombreux dérivés fonctionnalisés commerciaux (Figure III. 3).

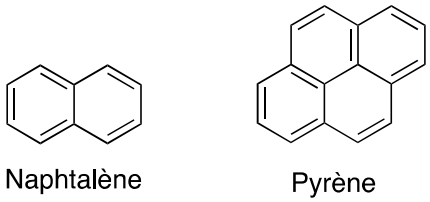


Figure III. 3. Structure des chromophores

Le naphtalène possède une bande d'absorption majoritaire. Elle se situe à une longueur d'ondes de 280 nm qui correspond à une transition électronique π-π*(Figure III. 4). Dans le cyclohexane, le coefficient d'extinction molaire à 280 nm est de 5200 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

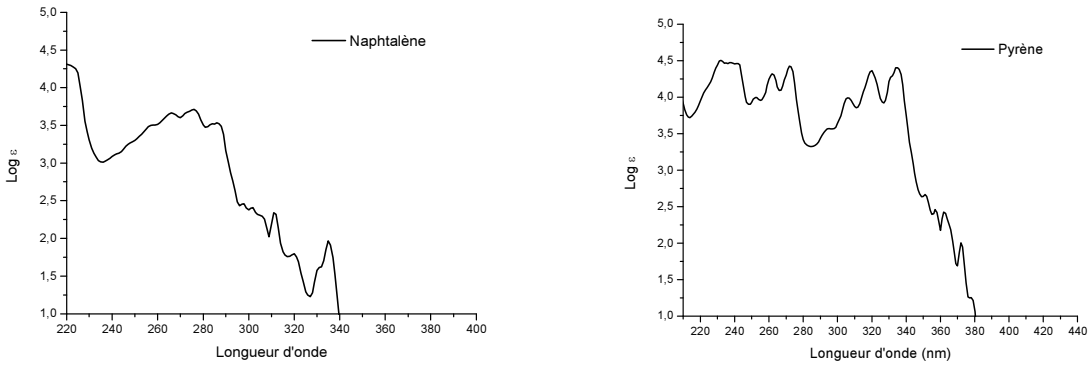


Figure III. 4. Spectres d'absorption des chromophores naphtalène et pyrène

Le pyrène possède 3 bandes d'absorption vers 280 nm, 340 nm et 370 nm (Figure III. 4). Dans le cyclohexane, les coefficients d'extinction molaire du pyrène sont respectivement à 370 nm de 270 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, à 340 nm de 25000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ et à 280 nm de 27000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. D'autre part, le pyrène absorbe faiblement au delà de 400 nm.

- Réactivité et mécanisme d'action du naphtalène et du pyrène

Sous irradiation lumineuse, le naphtalène passe de son état fondamental S_0 à un état excité S_1 (transition π-π*) dont le temps de vie est de 96 ns et son énergie de 92 $kcal.mol^{-1}$. Le naphtalène est en partie fluorescent. [7].

L'état triplet T_1 (61 kcal.mol^{-1}) du naphtalène possède un temps de vie de 2.3 s. Peu phosphorescent le retour à l'état fondamental S_0 se fait par conversion interne (Figure III. 5).

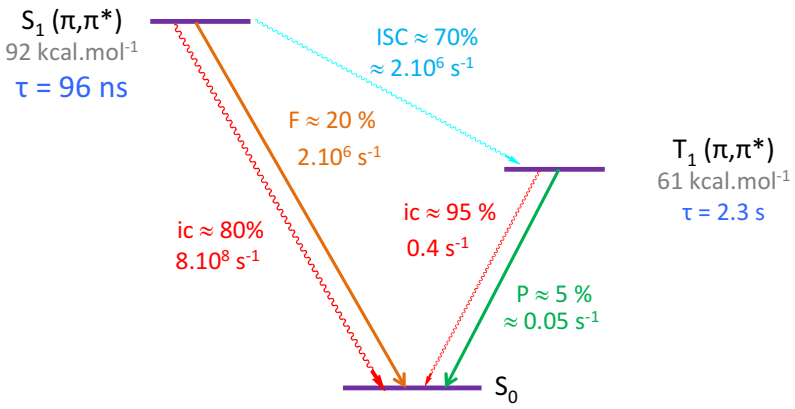


Figure III. 5. Diagramme des états excités du naphtalène à 77 K (adaptée de [7])

En ce qui concerne le pyrène, peu de données sont disponibles dans la littérature concernant l'énergie des différents états excités. L'état singulet S_1 correspond à la bande d'absorption vers 370 nm, l'état singulet S_2 à celle vers 340 nm et l'état singulet S_3 à celle vers 280 nm. De plus la durée de vie de son état excité S_1 est de 500 ns.

Ces caractéristiques nous ont conduits à considérer le naphtalène et le pyrène comme chromophore pour la synthèse de nos alcoxyamines photosensibles.

II. SYNTHESES DES ALCOXYAMINES

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la méthode ATRA est la méthode de choix pour préparer les alcoxyamines à partir des nitroxydes. Par ailleurs, nous avons vu que les nitroxydes avec une structure de type TIPNO peuvent être facilement obtenus par addition d'un réactif de Grignard sur une nitrone de type PBN (Figure II. 32). Les alcoxyamines que nous avons préparées à partir de ces deux chromophores ont été obtenues en 3 étapes (Figure III. 6). Il faut noter qu'aucune étape de protection/déprotection n'est nécessaire.

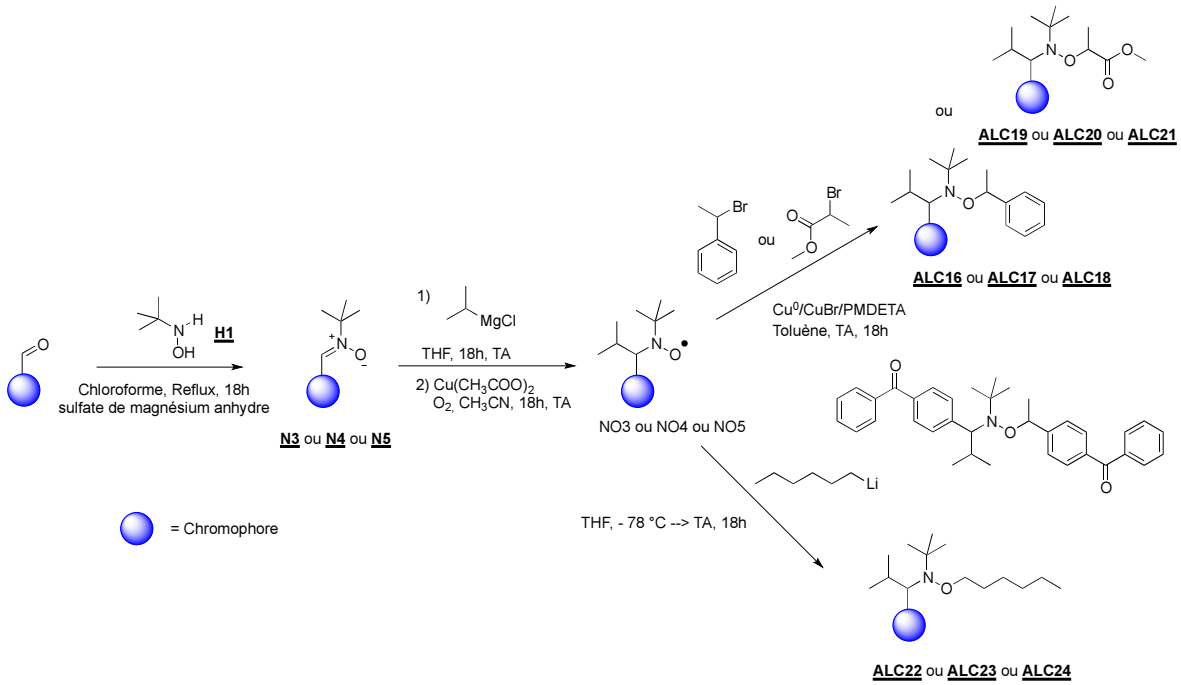


Figure III. 6. Schéma réactionnel de la synthèse des alcoxyamines

II. 1. SYNTHESE DES NITRONES **N3**, **N4** ET **N5**

La première étape consiste à préparer les nitrones (**N3**, **N4** et **N5**) par condensation entre la *tert*-butylhydroxylamine **H1** et l'aldéhyde correspondant (1 ou 2-naphtaldéhyde, 1-pyrènealdéhyde). La réaction a lieu à reflux dans le chloroforme en présence de sulfate de magnésium anhydre.

Après filtration et chromatographie sur gel de silice, les nitrones **N3**, **N4** et **N5** sont obtenues avec un rendement de 79 %, 30 % et 36 % respectivement (Figure III. 7). Par ailleurs, Studer [8] a décrit la synthèse des nitrones **N4** et **N5** par un autre mode opératoire en présence d'hydrochlorure de *tert*-butylhydroxylamine , de l'aldéhyde correspondant 1-naphtaldéhyde, 1-pyrènealdéhyde) et d'acétate de sodium obtenant des rendements supérieurs à 90 %.

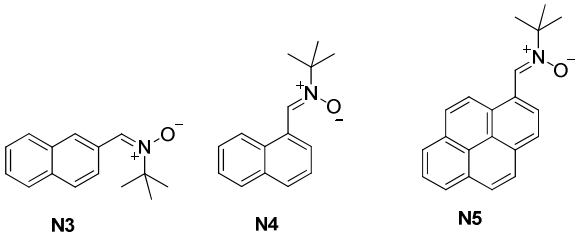


Figure III. 7. Structure des nitrones

II. 2. SYNTHESE DES NITROXYDES **NO3**, **NO4** ET **NO5**

L'étape suivante est l'obtention du nitroxyde en additionnant goutte à goutte le chlorure d'isopropylmagnésium à une solution de nitrone dans le THF menant intermédiairement à la formation de l'hydroxylamine. Après traitement, le mélange brut est mis en solution dans l'acétonitrile et l'oxydation de l'hydroxylamine en nitroxyde est assurée par barbotage d'oxygène en présence d'une quantité catalytique d'acétate de cuivre $Cu(OAc)_2$. Une simple filtration sur célite permet d'éliminer les sels de cuivre. Les nitroxydes **NO3**, **NO4** et **NO5** (Figure III. 8), sont obtenus avec des rendements respectivement de 40 %, 60 % et 73 % après chromatographie sur gel de silice. La synthèse du nitroxyde **NO5** a été décrite, dans des conditions différentes, en 2014 par l'équipe de Hrdlovic [9] par addition du réactif de Grignard (le bromure de 1-pyrénylmagnésium) sur la nitrone **N1**. Le rendement global de la synthèse du nitroxyde **NO5** selon Hrdlovic est de 28 %, très proche de celui que l'on obtient (27 %).

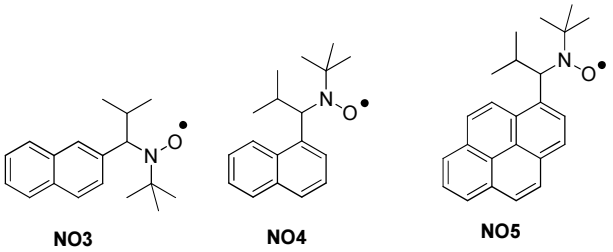


Figure III. 8. Structure des nitroxydes

II. 3. SYNTHESE DES ALCOXYAMINES **ALC16**, **ALC17**, **ALC18**, **ALC19**, **ALC20** ET **ALC21**

Une solution désoxygénée du couple halogénure/nitroxyde dans le toluène (Figure III. 6) est additionnée à une solution désoxygénée de Cu^0/CuBr/PMDETA dans le toluène à température ambiante [10].

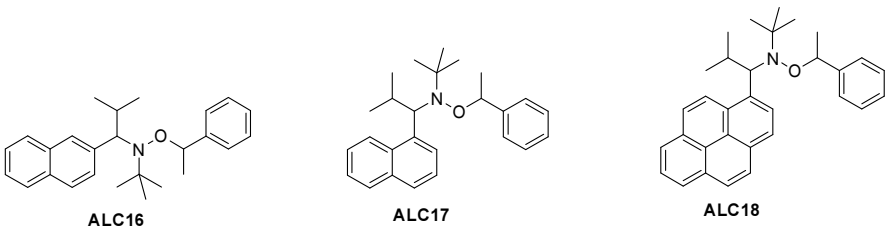


Figure III. 9. Structure des alcoxyamines ALC16, ALC17 et ALC18

Après plusieurs lavages à l'eau, la phase organique est concentrée sous vide. Les composés **ALC16**, **ALC17**, **ALC18**, **ALC19**, **ALC20** et **ALC21** sont obtenus avec un rendement, respectivement, de 47 %, 60 %, 26 %, 83 %, 49 % et 30 % après purification sur colonne de gel de silice.

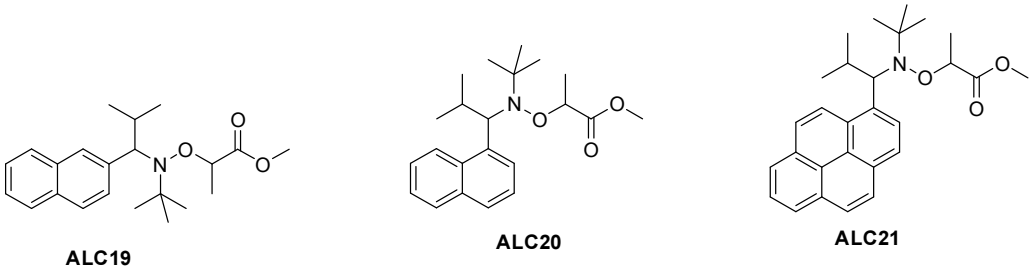


Figure III. 10. Structure des alcoxyamines ALC19, ALC20 et ALC21

II. 4. SYNTHESE DES ALCOXYAMINES **ALC22**, **ALC23** ET **ALC24**

Pour la synthèse de ces alcoxyamines, nous avons également appliqué la méthode de synthèse décrite dans le chapitre II. Rappelons que dans ce cas-là, un organolithien (hexyllithium), est additionné à froid (-78°C) à une solution de nitroxyde **NO3**, **NO4** et **NO5** (Figure III. 6) [11].

Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 heures et après traitement et purification sur colonne de gel de silice, les alcoxyamines **ALC22**, **ALC23** et **ALC24** (Figure III. 11) sont obtenues avec des rendements respectifs de 66 %, 78 % et 84 %.

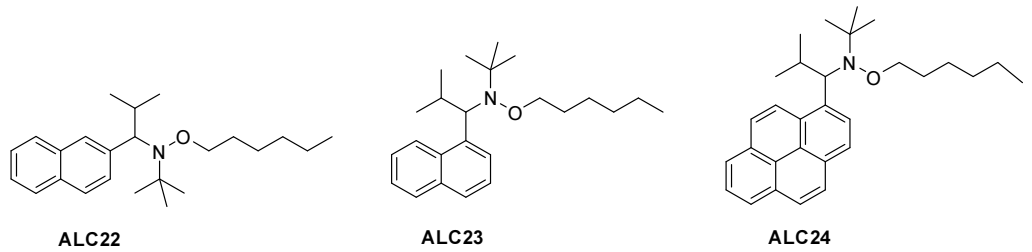


Figure III. 11. Structure des alcoxyamines ALC22, ALC23 et ALC24

III. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

III. 1. ABSORPTION UV-VISIBLE DES ALCOXYAMINES

Nous avons déterminé les spectres d'absorption ainsi que les coefficients d'extinction molaire de chaque alcoxyamine en solution dans le cyclohexane ($1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1}).

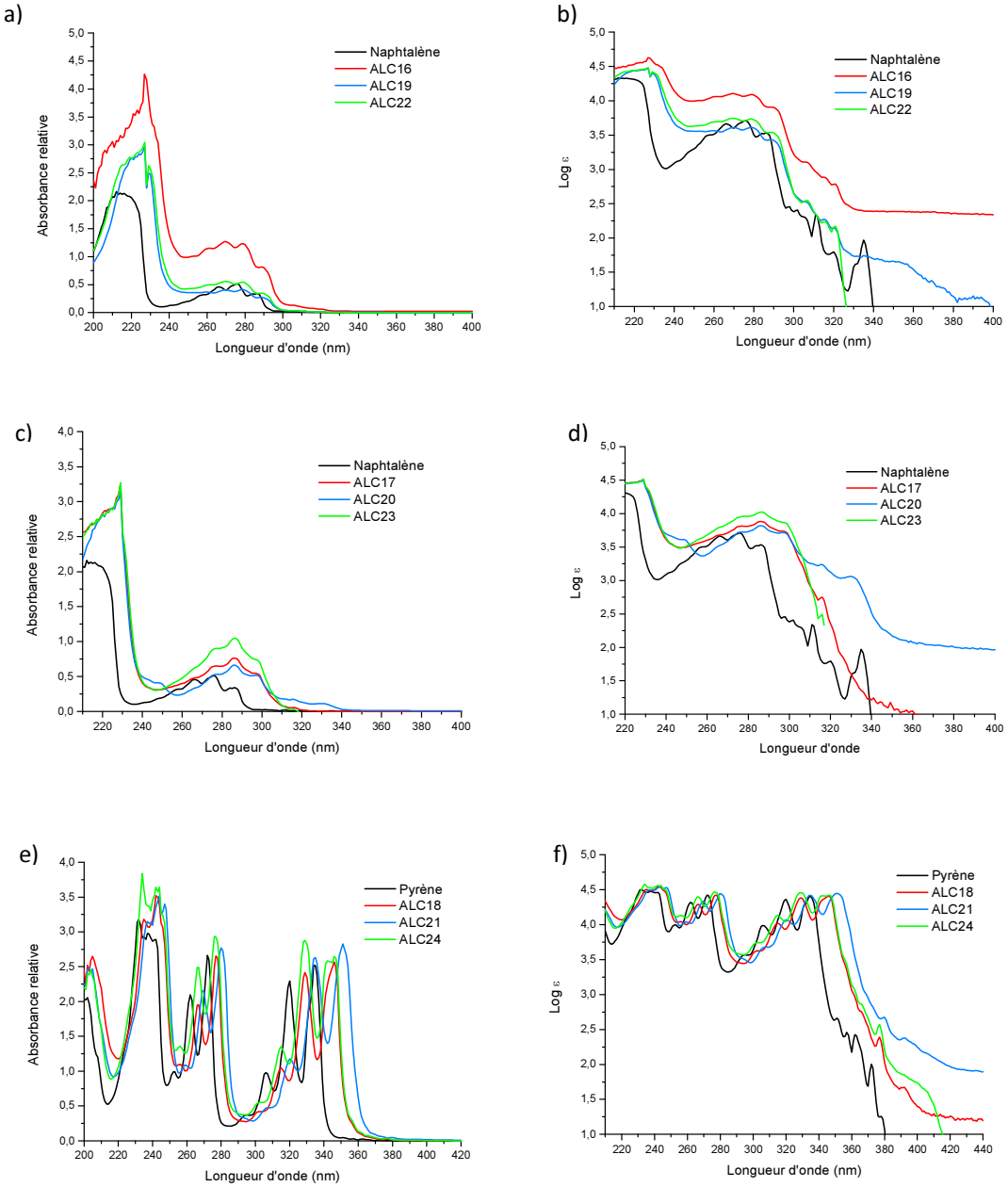


Figure III. 12. a) Spectres d'absorption et b) évolution des coefficients d'extinction molaire en fonction des longueurs d'onde des alcoxyamines ALC16, ALC19 et ALC22, c) Spectres d'absorption et d) évolution des coefficients d'extinction molaire en fonction des longueur d'onde des alcoxyamines ALC17, ALC20 et ALC23 e) Spectres d'absorption et f) Evolution des coefficients d'extinction molaire en fonction des longueur d'onde des alcoxyamines ALC18, ALC21 et ALC24

Nous les avons comparés respectivement aux spectres du naphtalène et du pyrène. (figure III. 12). Nous remarquons que les spectres d'absorption de chaque alcoxyamine ont sensiblement le même profil que leur chromophore correspondant. Toutefois, nous notons un léger décalage vers les longueurs d'onde plus élevées de quelques nanomètres, décalage connu sous le nom d'effet batochrome.

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire des alcoxyamines sont répertoriées dans la Tableau III. 1. Les coefficients d'extinction molaire des alcoxyamines qui portent le chromophore naphtalène se trouvent majoritairement dans le même ordre de grandeur sauf pour les alcoxyamines **ALC16** et **ALC23** qui ont des valeurs deux fois plus grandes.

Pour les alcoxyamines qui portent le chromophore pyrène, les coefficients d'extinction molaire se trouvent dans le même ordre de grandeur que le pyrène.

Composé	ε à 280 nm ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
Naphtalène	5200
ALC16	12500
ALC17	7700
ALC19	4000
ALC20	6500
ALC22	5500
ALC23	10500

Composé	ε à 280 nm ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	ε à 340 nm ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	ε à 370 nm ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
Pyrène	27000	25000	270
ALC18	27000	26000	280
ALC21	28000	26000	470
ALC24	29000	26000	370

Tableau III. 1. Valeurs des coefficients d'extinction molaire pour chaque alcoxyamine

En résumé, les alcoxyamines **ALC18**, **ALC21** et **ALC24** absorbent dans le domaine du visible ce qui va permettre d'effectuer des essais de photopolymérisation NMP2 sous irradiation de la lumière visible.

- Constante de vitesse de dissociation

Les énergie d'activation des alcoxyamines **ALC16** à **ALC21** sont du même ordre que celles des alcoxyamines dérivées du TIPNO [12]. On note cependant des valeurs plus basses de quelques $kJ.mol^{-1}$ qui s'expliquent par un encombrement stérique plus important des groupes naphtyle et pyrènyle par rapport au groupe phényle du TIPNO.

Nous remarquons également une différence d'énergie d'activation qui existe entre **ALC16** et **ALC17**. Une tendance identique a été rapportée par Cameron et Lagrille [13].

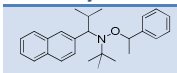
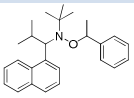
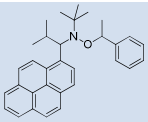
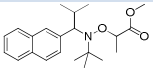
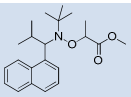
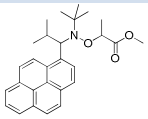
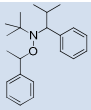
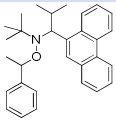
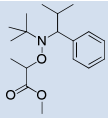
Alcoxyamine	k_d à 90°C (s^{-1})	$E_{a,d}$ ($kJ.mol^{-1}$)	Référence
 **ALC16**	$6{,}63.10^{-5}$	128.9	/
 **ALC17**	$2{,}17.10^{-4}$	125.4	/
 **ALC18**	$1{,}07.10^{-4}$	127.5	/
 **ALC19**	$4{,}20.10^{-5}$	130.3	/
 **ALC20**	$1{,}27.10^{-4}$	127.0	/
 **ALC21**	$5{,}99.10^{-5}$	129.3	/
 **TIPNO-St**	/	129.8	[13]
 **TiPhNO-St**	/	125.9	[13]
 **TIPNO-Ac**	/	133.4	[14]

Tableau III. 2. Constantes de vitesse de dissociation et énergies d'activation des alcoxyamines ALC16, ALC17, ALC18, ALC19, ALC20 et ALC21

Les mêmes nuances sont observées pour les alcoxyamines avec un groupement de type acrylate.

III. 2. PHOTODISSOCIATION DES ALCOXYAMINES

Le même type de protocole établi dans le chapitre II a été utilisé pour évaluer le comportement des alcoxyamines et des nitroxydes (**NO3**, **NO4** et **NO5**) sous irradiation lumineuse. Par conséquent, une solution dans le *tert*-butylbenzène ou le benzène est irradiée directement dans la cavité de RPE à température ambiante par une lampe Hamamatsu LC8 UV sur une plage de longueur d'onde 200-400 nm avec une intensité de $1{,}2.10^{3}$ µW.cm^{2}. Pour les suivis cinétiques, l'intensité du signal RPE est comparée à celle d'une solution de TEMPO à $1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1}.

- Stabilité des nitroxydes sous irradiation

Les temps de demi-vie des nitroxydes **NO3**, **NO4** et **NO5** sous irradiation en présence d'oxygène sont de 52 min, 25 min et 10 min. L'absence d'oxygène entraîne une dégradation plus rapide de ces nitroxydes puisque les temps de demi-vie sont divisés par deux sauf pour **NO5** qui se dégrade à la même vitesse avec ou sans oxygène.

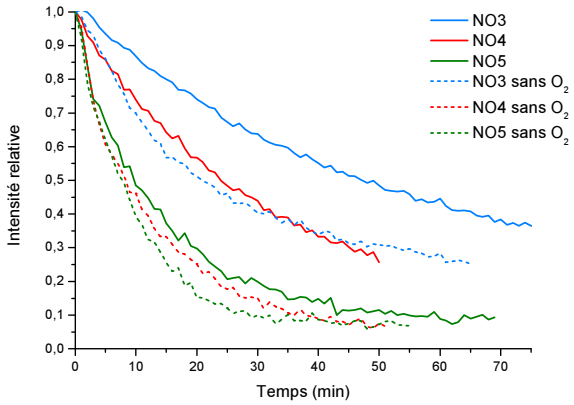
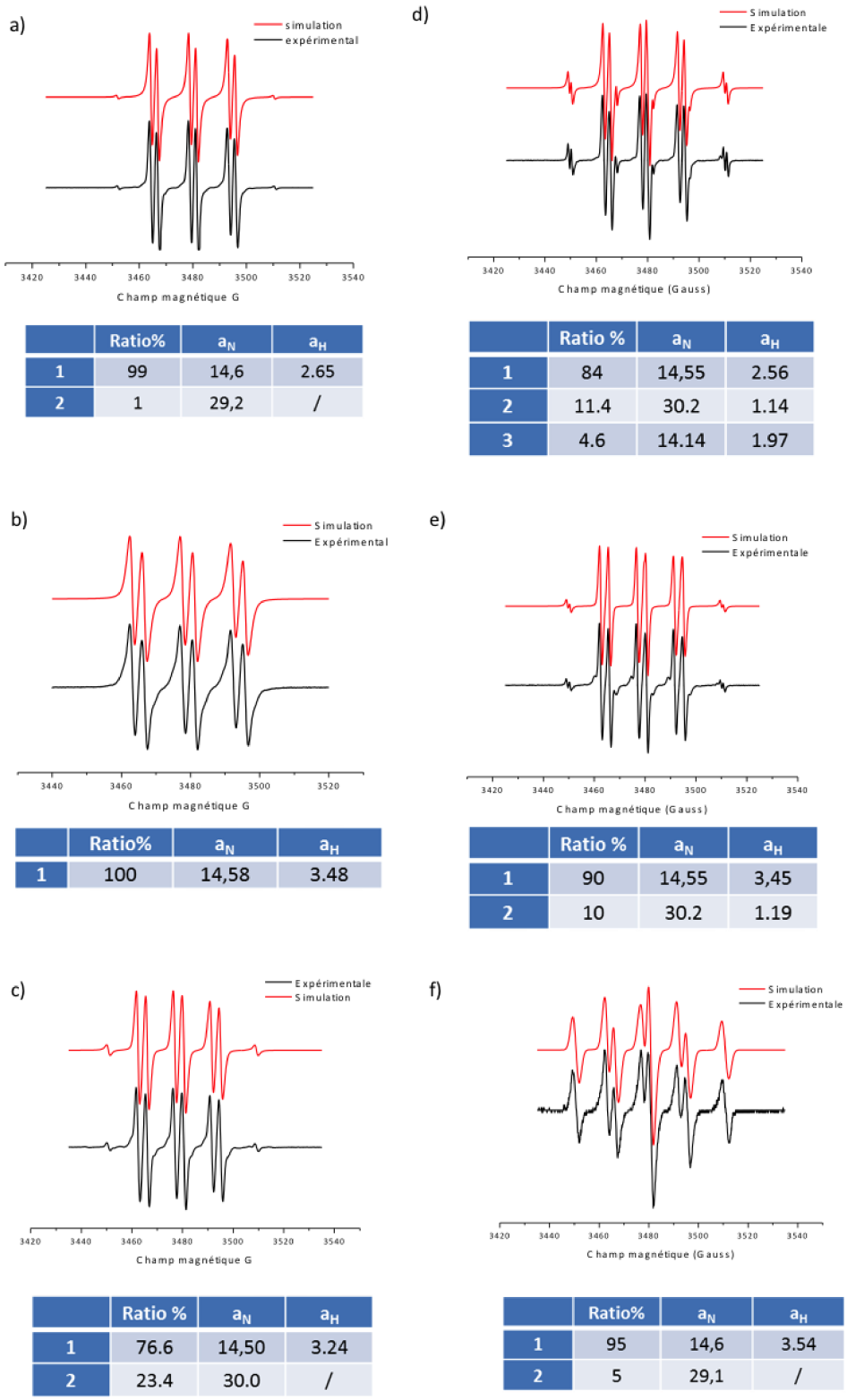


Figure III. 13. Stabilité des nitroxydes NO3, NO4 et NO5 sous irradiation UV à une concentration de $1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1} dans le *tert*-butylbenzène sous O_2 et en absence d'O_2

Il existe probablement une désactivation des états excités des chromophores portés par les nitroxydes qui réduit les réactions de dégradation par l'oxygène moléculaire.

- Influence de la structure des alcoxyamines sur l'homolyse



	Ratio%	a_N	a_H
1	99	14,6	2.65
2	1	29,2	/

	Ratio %	a_N	a_H
1	84	14,55	2.56
2	11.4	30.2	1.14
3	4.6	14.14	1.97

	Ratio%	a_N	a_H
1	100	14,58	3.48

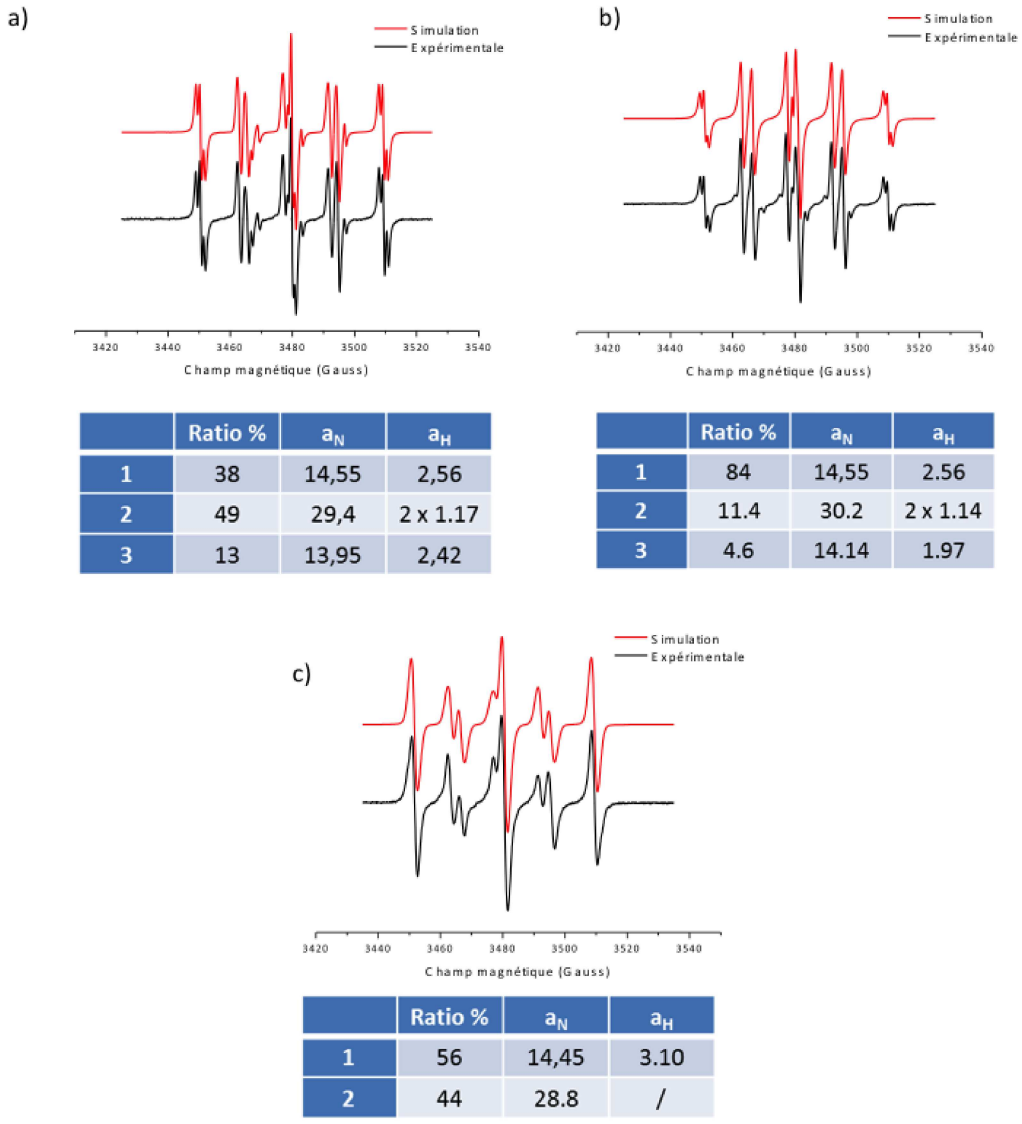
	Ratio %	a_N	a_H
1	90	14,55	3,45
2	10	30.2	1.19

	Ratio %	a_N	a_H
1	76.6	14,50	3.24
2	23.4	30.0	/

	Ratio%	a_N	a_H
1	95	14,6	3.54
2	5	29,1	/

Figure III. 14. a) Spectres RPE de la photodissociation des alcoxyamines a) ALC16, b) ALC17, c) ALC18, d) ALC19, e) ALC20 et f) ALC21 avec les constantes de couplage des espèces formées (Espèce 1 majoritaire correspond au nitroxyde)

L'irradiation des alcoxyamines **ALC16** à **ALC21** donne des signaux RPE intenses des nitroxydes correspondants, accompagnés d'une faible proportion d'une espèce radicalaire (a_N = 30 G, a_H = 1.1 G) secondaire qui pourraient correspondre à l'espèce **RPE3**.



	Ratio %	a_N	a_H
1	38	14,55	2,56
2	49	29,4	2 x 1.17
3	13	13,95	2,42

	Ratio %	a_N	a_H
1	84	14,55	2.56
2	11.4	30.2	2 x 1.14
3	4.6	14.14	1.97

	Ratio %	a_N	a_H
1	56	14,45	3.10
2	44	28.8	/

Figure III. 15. Spectres RPE de la photodissociation des alcoxyamines a) ALC22, b) ALC23 et c) ALC24 avec les constantes de couplage des espèces formées (Espèce 1 majoritaire correspond au nitroxyde)

L'irradiation des alcoxyamines **ALC22**, **ALC23** et **ALC24**, dont on sait de par leur structure qu'elles ne se clivent qu'à haute température, conduit aux nitroxydes correspondants **NO3**, **NO4** et **NO5**). Cependant, 1 à 2 espèces radicalaires secondaires apparaissent à nouveau (Figure III. 15). Compte tenu des constantes de couplage (obtenues par simulation) des espèces radicalaires secondaires, on peut légitimement penser qu'elles sont équivalentes aux espèces **RPE2** et **RPE3**.

Cependant dans le cas des alcoxyamines **ALC22** et **ALC23**, l'espèce radicalaire identifiée comme étant **RPE3** présente 3 raies principales (a_N = 30 G) avec une structure de triplet (2 x a_H = 1.1 G). L'espèce radicalaire **RPE3** peut exister sous deux formes diastéréoisomères cis ou trans avec l'oxygène pointant vers le groupe isopropyle ou vers le chromophore. Ces deux diastéréoisomères possèdent probablement des constantes de couplage différentes. On peut se demander s'il se forme préférentiellement un des deux diastéréoisomères pour **ALC16**, **ALC19** et **ALC20** et que dans le cas des alcoxyamines **ALC22** et **ALC23** il se forme l'autre diastéréoisomère. Les calculs théoriques des constantes de couplage aux atomes d'hydrogène et l'examen de la littérature [15]–[17] ne permettent pas d'expliquer autrement et correctement ce fait.

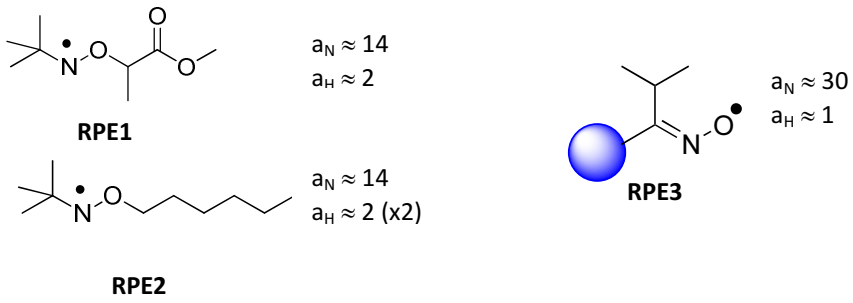
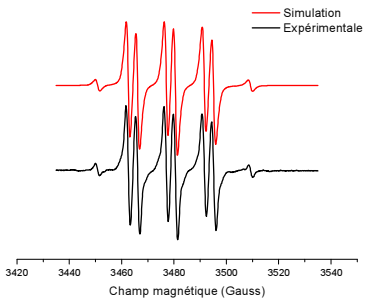


Figure III. 16. Espèces radicalaires formées durant la photolyse des alcoxyamines en plus du nitroxyde

Par ailleurs, le pyrène par conséquent l'alcoxyamine **ALC18**, absorbe faiblement au delà de 400 nm. Fait remarquable sous lumière visible (Hamamatsu LC8 Vis et intensité = $7{,}0.10^5$ µW.cm^2) l'alcoxyamines **ALC18** se clive conduisant majoritairement au nitroxyde. Même si une espèce secondaire accompagne le signal et que le signal du nitroxyde est faible, ce résultat est très encourageant.



	Ratio%	a_N	a_H
1	95	14,5	3,61
2	5	25,2	/

Figure III. 17. Spectre RPE de la photodissociation de l'alcoxyamine ALC18 et constantes de couplage des espèces formées (Espèce 1 majoritaire correspond au nitroxyde) sous irradiation de la lumière visible

Nous avons également effectué un suivi cinétique de la décomposition des alcoxyamines selon les mêmes conditions du chapitre II. Lorsqu'on irradie les alcoxyamines **ALC16** et **ALC17** on note une très nette amélioration des rendements de photolyse puisque 40 à 50 % de nitroxyde correspondant sont obtenus. L'alcoxyamine **ALC18** conduit à 10 % de nitroxyde **NO5** dans les mêmes conditions. L'intensité du signal RPE des nitroxydes **NO3** (**ALC16**) et **NO4** (**ALC17**) décroit rapidement (Figure III. 18.a) dans ces conditions.

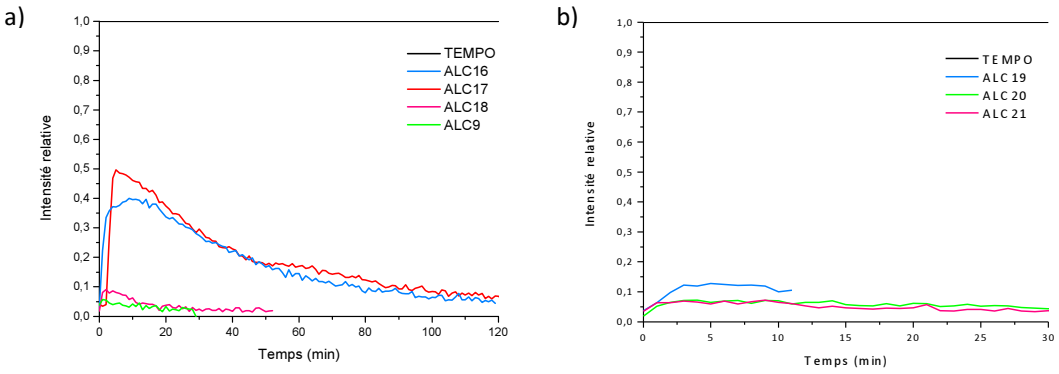


Figure III. 18. Décomposition photochimique des alcoxyamines sous irradiation UV à une concentration de 1,0.10^{-4} mol.L^{-1} dans le *tert*-butylbenzène avec comme référence le TEMPO, a) ALC16, ALC17 et ALC18 et b) ALC19, ALC20 et ALC21

Seulement 10 à 15 % des alcoxyamines **ALC19**, **ALC20** et **ALC21** conduisent aux nitroxydes correspondants (Figure III. 18.b). Les alcoxyamines à groupement alkyle de type styryle et celles à groupement alkyle de type acrylate ont sous un mode thermique des BDE proches, impliquant sous un mode photochimique une différence de comportement.

Toutefois, même faibles ces rendements se révèlent bien supérieurs à ceux des alcoxyamines **ALC11** et **ALC12**. Le suivi cinétique des alcoxyamines **ALC22**, **ALC23** et **ALC24** n'a pas été possible car aucune présence de nitroxyde n'a été observée à cette concentration.

- Etude de la photodissociation par HPLC des alcoxyamines **ALC16**, **ALC17** et **ALC28**

Nous avons entrepris une étude par HPLC dans le but de suivre l'évolution de la décomposition sous irradiation UV et de quantifier la disparition de l'alcoxyamine ainsi que les espèces qui se forment.

Pour cela, nous avons effectué le suivi de la photodissociation des alcoxyamines **ALC16**, **ALC17** et **ALC18** dans les mêmes conditions que dans le chapitre II. Une solution d'alcoxyamine à la concentration de $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans le benzène est irradiée avec la lampe Hamamatsu LC8 UV (intensité = $1{,}2.10^{3}$ µW.cm^{2}). Le pic à 28 minutes correspond à l'anisole (étalon interne) et celui autour de 60 minutes à l'alcoxyamine.

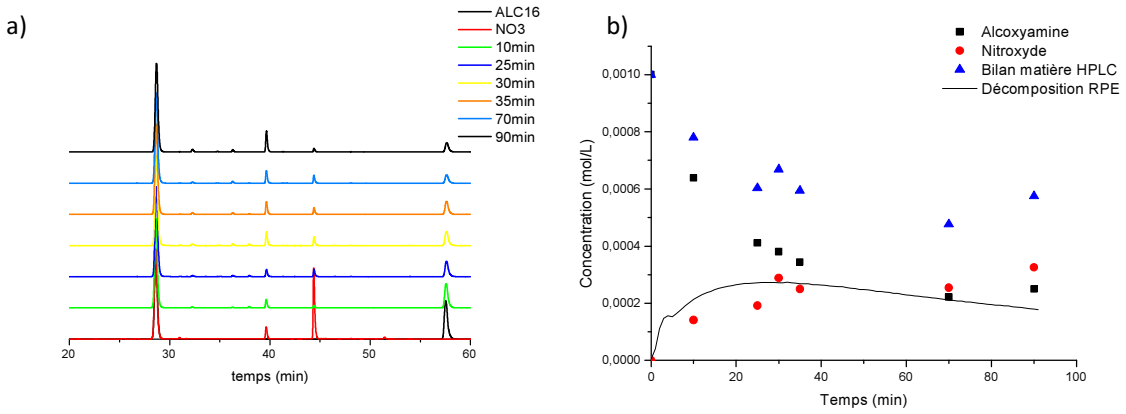


Figure III. 19. a) Suivi par HPLC de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC16, b) Bilan matière de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC16

Dans chaque cas, l'apparition du nitroxyde par HPLC coïncide avec celle obtenue par RPE. Le nitroxyde **NO3** de l'alcoxyamine **ALC16** est élué sous la forme de 2 pics, un à 40 minutes et un autre à 45 minutes. Nous constatons que le pic à 40 minutes semble augmenter tout le temps de l'irradiation tandis que celui à 45 minutes semble augmenter puis disparaître au cours de l'irradiation (Figure III. 19).

Il se peut que le nitroxyde se trouve sous deux formes isomères et que ces deux formes ne réagissent pas de la même manière sous irradiation. L'espèce à 40 minutes paraît plus stable que celle à 45 minutes. De plus, nous pouvons observer plusieurs espèces qui se forment au cours de l'irradiation.

Nous constatons les mêmes résultats pour l'étude par HPLC de l'alcoxyamine **ALC17** (Figure III. 20). Le nitroxyde **NO4** de l'alcoxyamine **ALC17** est également élué sous la forme de 2 pics, un à 32 minutes et un autre à 45 minutes. L'espèce à 32 minutes paraît plus stable que celle à 45 minutes.

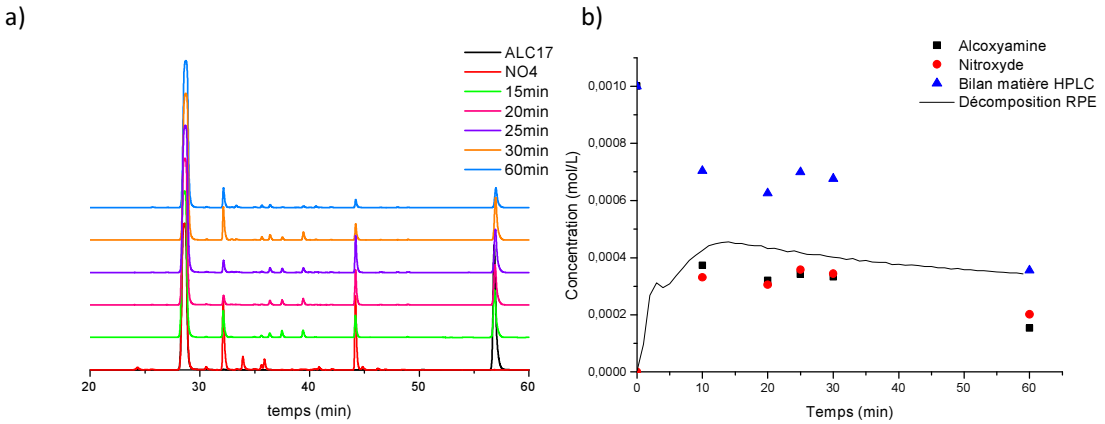


Figure III. 20. a) Suivi par HPLC de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC17, b) Bilan matière de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC17

Concernant l'alcoxyamine **ALC18**, nous avons procédé de la même manière. Nous constatons qu'après irradiation, de nombreux produits sont formés. De plus, nous n'avons pas réussi à identifier le pic correspondant au nitroxyde. En effet, le chromatogramme du nitroxyde **NO5** présente de nombreux pics. Nous avons donc supposé que le nitroxyde ait pu se dégrader au cours du temps. De plus au cours de l'irradiation de l'alcoxyamine **ALC18**, nous avons été dans l'impossibilité de retrouver la présence du nitroxyde pouvant être représentée par un pic majoritaire. Par conséquent, il nous est apparu difficile de dresser un bilan matière complet par HPLC de la photodissociation de l'alcoxyamine **ALC18**.

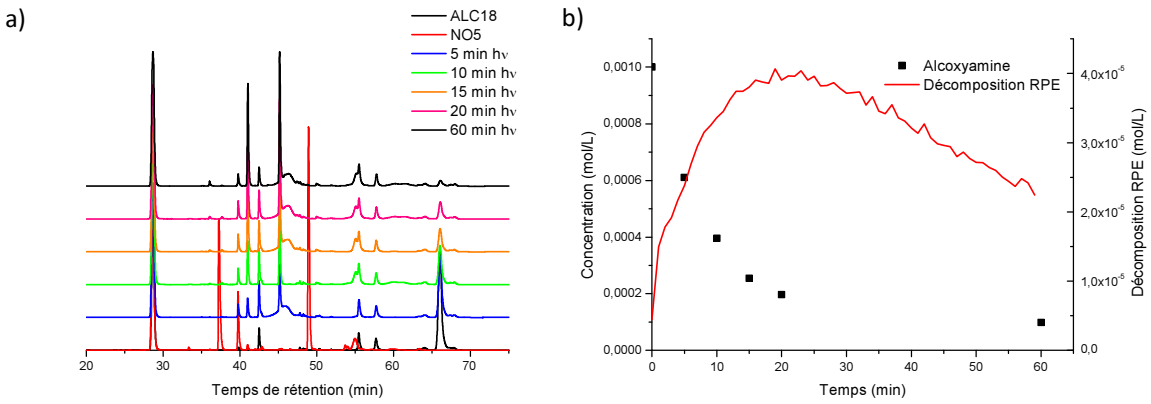


Figure III. 21. a) Suivi par HPLC de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC18 et b) Bilan matière de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC18

Cette étude souligne que le faible rendement en nitroxyde obtenu n'est pas lié à une faible vitesse de dissociation de l'alcoxyamine (Figure III. 21.b).

Le bilan matière total, en considérant que les produits détectés possèdent un coefficient d'extinction molaire proche des alcoxyamines **AL16** et **ALC17**, met en évidence une proportion moins importantes de produits secondaires par rapport à la dissociation de l'alcoxyamine **ALC9**.

Il est donc important d'identifier les espèces formées au cours d'une irradiation des alcoxyamines **ALC16**, **ALC17** et **ALC18** afin d'en comprendre le mécanisme de dissociation. Pour d'atteindre cet objectif, il serait pertinent d'utiliser la spectrométrie de masse compilée à l'HPLC.

- Conclusion

L'irradiation des alcoxyamines **ALC16** à **ALC24** portant un chromophore polycyclique aromatique conduit à de meilleurs rendements photochimiques puisque près de 50 % de nitroxyde est obtenu avec **ALC17**. Cette nette amélioration pourrait être en partie expliquée par une stabilité accrue des nitroxydes sous irradiation et une dissociation plus sélective des alcoxyamines.

Bien que les résultats ne soient pas optimaux, nous avons effectué quelques expériences de photopolymérisation. L'alcoxyamine **ALC16** paraît être la meilleure candidate du fait de son rendement de photolyse et de la stabilité de son dérivé nitroxyde **NO3**.

IV. PHOTOPOLYMERISATION

IV. 1. PHOTOPOLYMERISATION SOUS IRRADIATION UV

L'étude précédente a montré que les alcoxyamines synthétisées ne se décomposaient pas sélectivement sous irradiation. Cependant leurs nitroxydes correspondant semblent être plus stables que les nitroxydes **NO1** et **NO2** présentés dans le chapitre II. De plus, le rendement de photolyse des alcoxyamines est considérablement amélioré.

Nous avons souhaité mener des essais de photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes de l'acrylate de *n*-butyle.

L'étude a été effectuée en utilisant l'alcoxyamines **ALC16** dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) pour une masse visée de 20000 $g.mol^{-1}$ à 100 % de conversion. Le mélange a été irradié au moyen de la lampe Hamamatsu LC8 (intensité = $3,6.10^4$ $\mu W.cm^2$) selon le montage ci-dessous.

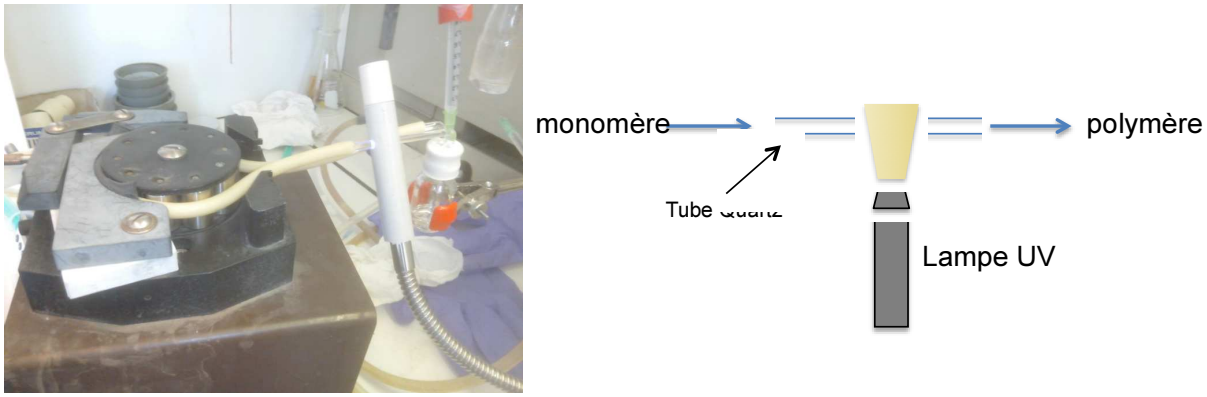


Figure III. 22. Image et schéma du montage réalisés pour la photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en utilisant l'alcoxyamine ALC16

Typiquement, le milieu réactionnel est entraîné par une pompe péristaltique dans le système fermé sous Argon (Figure III. 22). Puis au niveau de la lampe UV, le mélange passe dans un tube en quartz et est irradié. Ce système permet une irradiation plus homogène du milieu réactionnel mais également une stabilité plus longue au cours du temps du nitroxyde. En effet, ce dernier n'est pas irradié de manière permanente.

Nous constatons que l'évolution de la conversion est linéaire en fonction du temps avec un amorçage lent. De plus, l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion est proche des valeurs théoriques et les distributions des masses molaires évoluent lentement en fonction du temps montrant un contrôle partiel de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle. Par ailleurs, les valeurs des dispersités sont inférieures à 2, et même à basse conversion (<60%), les dispersités sont inférieures à 1.7 ce qui prouve qu'un contrôle s'opère. Toutefois, celui-ci n'est pas total (Figure III. 23).

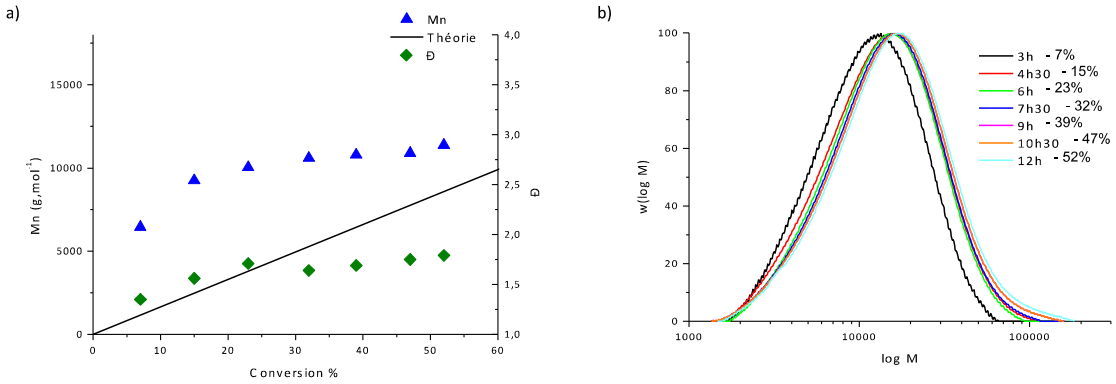


Figure III. 23. a) a) Evolution de la conversion et des dispersité en fonction de la conversion, b) Evolution des distributions des masses molaires en fonction du temps

L'utilisation de l'alcoxyamine **ALC16** et un montage Flow mène à un meilleur contrôle de la polymérisation qu'avec l'alcoxyamine **ALC9**. Les dispersités montrent un contrôle partiel à de hautes conversions.

Précédemment, nous avons montré que l'alcoxyamine **ALC18** se dissocie sous irradiation visible, nous avons donc effectué une polymérisation en présence de l'alcoxyamine **ALC18** sous lumière visible.

IV. 2. PHOTOPOLYMERISATION SOUS IRRADIATION DE LA LUMIERE VISIBLE

L'alcoxyamine **ALC18** possède la particularité d'absorber à des longueurs d'onde dans l'UV mais également dans le visible (Figure III. 12). De plus, nous avons pu constater sous irradiation de la lumière visible en RPE, que l'homolyse de l'alcoxyamine **ALC18** était possible. C'est pourquoi, il nous a paru pertinent d'effectuer une expérience de photopolymérisation sous irradiation de la lumière visible.

Nous avons donc décidé de polymériser de l'acrylate de *n*-butyle sous lumière visible fournie par la lampe Hamamatsu LC8 Vis (intensité = $7{,}0.10^5$ µW.cm^2). La réaction se déroule dans un réacteur en quartz avec une masse molaire visée à 100% de conversion est de 16000 g .mol^{-1}.

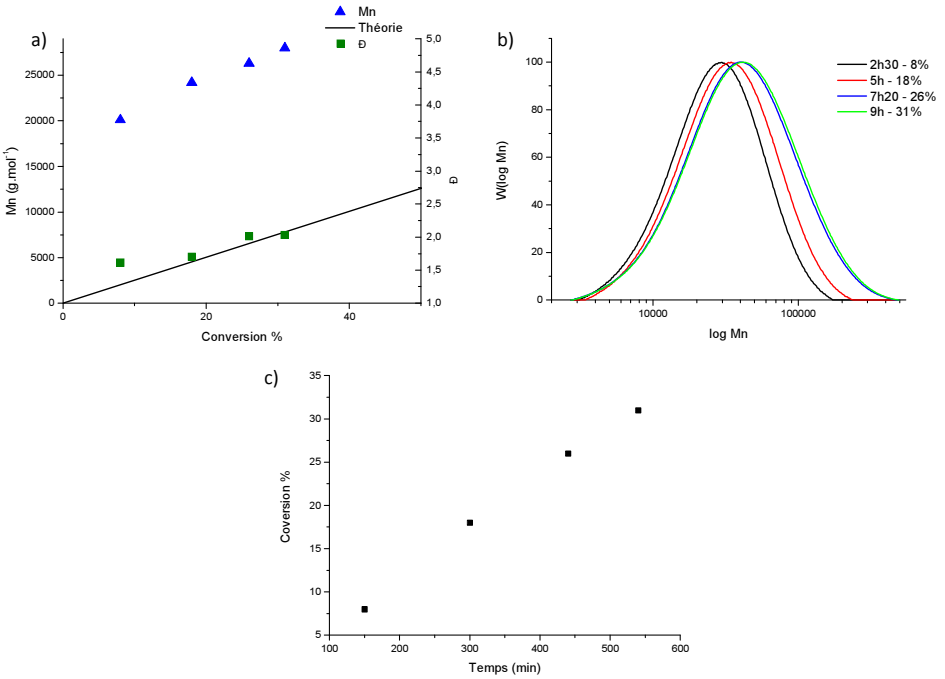


Figure III. 24. a) Evolution de la conversion et des dispersité en fonction de la conversion, b) Evolution des distributions des masses molaires en fonction du temps, c) Evolution de la conversion en fonction du temps

Nous constatons une évolution linéaire de la conversion en fonction du temps. De plus, une évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion est constatée, toutefois, cette évolution n'est pas en bonne adéquation avec les valeurs théoriques. Par ailleurs, les dispersités varie de 1.5 à 2.0 et suggèrent un contrôle partiel de la polymérisation.

Nous avons mis en évidence pour la première fois une réaction NMP2 sous lumière visible. Le contrôle est, certes, partiel mais de nombreux paramètres peuvent être utilisés pour l'améliorer (intensité d'irradiation, montage, concentration en alcoxyamine).

IV. 3. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons montré que le changement de chromophore conduit à la fois à de meilleurs rendements d'homolyse et à une sélectivité accrue au niveau de l'homolyse des alcoxyamines. Ces résultats encourageants sont confirmés en présence de l'alcoxyamine **ALC16**.

V. MODIFICATION DE LA STRUCTURE DU NITROXYDE

V. 1. POURQUOI ?

D'après les calculs de chimie théorique sur l'alcoxyamine modèle **ALC28**, il a été montré qu'il existe une compétition entre l'homolyse des liaisons C-NOC et NO-C sous irradiation [18]. Cette étude est corroborée par la détection des espèces radicalaires **RPE1** et **RPE2** (Figure II. 53 et III. 16) lorsqu'on irradie les alcoxyamines **ALC11**, **ALC13** ou encore **ALC19** directement dans la cavité de l'appareil de RPE.

Par ailleurs, les résultats obtenus lors de l'étude théorique ont aussi établi qu'une diminution des contraintes stériques permet un arrangement adéquat de la structure géomérique au niveau des états de transition. Il découle une plus grande sélectivité de l'homolyse de la liaison NO-C car la réaction de β-fragmentation (rupture C-NOC) n'est pas favorisée. C'est pourquoi l'introduction d'un espaceur entre le chromophore et la fonction alcoxyamine nous est apparu pertinent.

Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi de tirer profit de l'efficacité du naphtalène quand il est lié par sa position 2 (Figure III. 25).

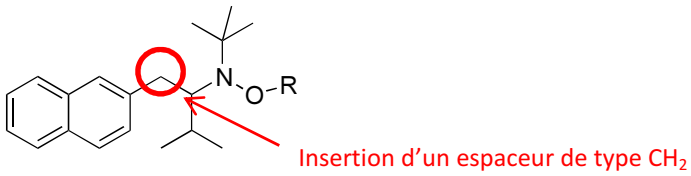


Figure III. 25. Structure des nouvelles alcoxyamines portant l'espaceur de type CH_2

V. 2. SYNTHESE DES ALCOXYAMINES

A nouveau, trois alcoxyamines portant les fragments de type styryle, acrylate et héxyle ont été préparées (Figure III. 26). La synthèse de chaque alcoxyamine comporte 3 étapes.

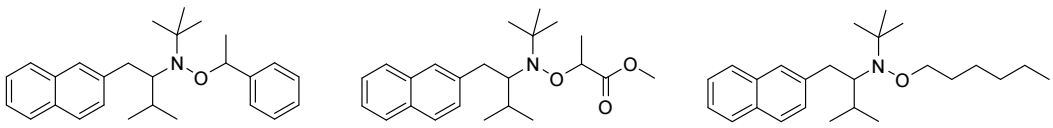


Figure III. 26. Structure des alcoxyamines avec un espaceur et groupement alkyle différent

- Synthèse du nitroxyde **NO6**

Dans un premier temps, nous avons préparé le nitroxyde (Figure III. 27).

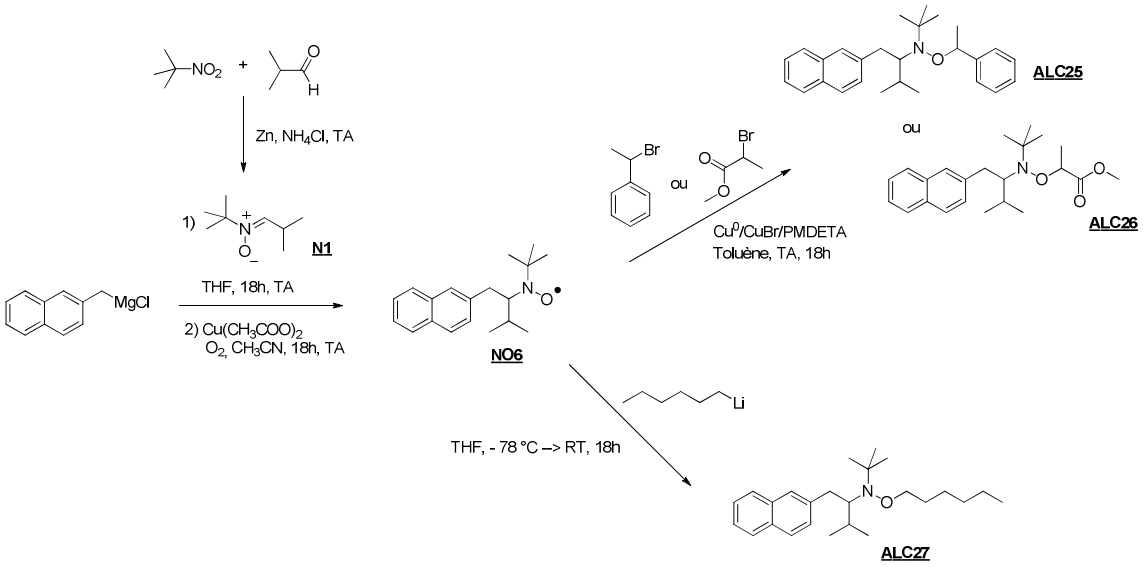


Figure III. 27. Schéma réactionnel pour la synthèse des alcoxyamines ALC25, ALC26 et ALC27

Il est obtenu par addition du réactif de Grignard sur la nitrone **N1** préparée au préalable [19] (cf chapitre II. V. 3). Le nitroxyde **NO6** (Figure III. 27), est obtenu après barbotage d'oxygène dans l'acétonitrile en présence de sel de cuivre $Cu(OAc)_2$ avec un rendement de 61 %.

- Synthèse des alcoxyamine **ALC25**, **ALC26** et **ALC27**

Les alcoxyamines **ALC25** et **ALC26** sont obtenues à partir du nitroxyde **NO6** et du 1-bromoethylbenzène ou du 2-bromopropionate de méthyle en présence de Cu^0/CuBr/PMDETA [10]. Les rendements sont respectivement de 57 % (**ALC25**) et 67 % (**ALC26**).

L'alcoxyamine **ALC27** est obtenue, par la méthode développée par Curran [11] où l'héxyllithium réagit à -78°C avec le nitroxyde **NO6** (Figure III.27). Le rendement de cette étape est de 87 % après purification sur colonne de gel de silice.

V. 3. ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES

- Absorbance

Les alcoxyamines dérivées du nitroxyde **NO6** ont des profils d'absorbance UV-Vis similaires aux alcoxyamines portant le chromophore naphtalène (**ALC16**, **ALC17**, **ALC19**, **ALC20**, **ALC22** et **ALC23**). On note un léger décalage des longueurs d'onde (Figure III. 28)

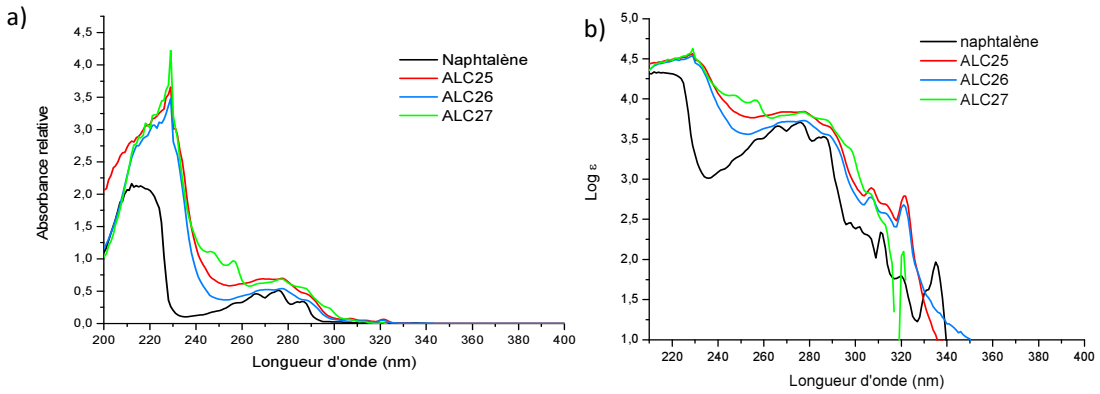


Figure III. 28. a) Spectres d'absorption des alcoxyamines ALC25, ALC26 et ALC27, b) Evolution des coefficients d'extinction molaire des alcoxyamines ALC25, ALC26 et ALC27

Pour l'alcoxyamine **ALC25** le coefficient d'extinction molaire est de 7000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, pour **ALC26** de 5400 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ et pour **ALC27** de 10500 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ à 280 nm.

- Stabilité du nitroxyde **NO6**

Dans un premier temps, il convient de rappeler qu'un nitroxyde qui possède un hydrogène en α de la fonction aminoxyle n'est pas stable à température ambiante car il existe des réactions de dégradation [20] intrinsèque au nitroxyde (dismutation). Des nitroxydes, comme le TIPNO ou le SG1, sont stables car suffisamment encombrés pour prévenir des réactions de dégradation [19], [21], [22]. L'ajout d'un espaceur diminue cet encombrement stérique et c'est donc très logiquement que nous nous sommes demandés si **NO6** serait thermiquement stable.

Nous avons donc mesuré le temps de demi-vie du nitroxyde **NO6** à la concentration de $1{,}0.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ sous air à 120°C. Il s'avère que le nitroxyde **NO6** est stable avec un temps de demi-vie de 6h, proche du nitroxyde TIPNO (Figure III. 29).

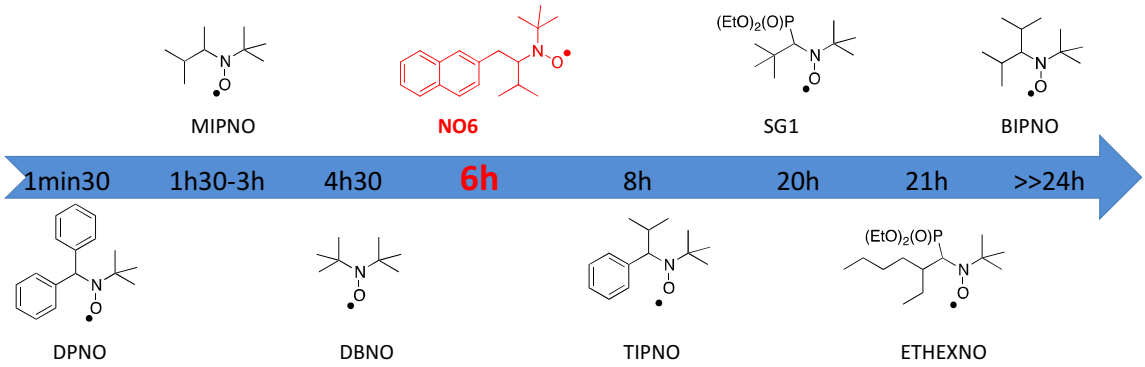


Figure III. 29. Temps de demi-vie du nitroxyde NO6 comparé au temps de demi-vie d'autre nitroxyde sous air à 120°C

Dans un second temps, la stabilité photochimique du nitroxyde **NO6** a été mesurée en présence et en absence d'air, sous irradiation continue de la lumière UV à l'aide de la lampe Hamamatsu LC8 UV (intensité = 1.2 10^3 µW.cm^2) à la concentration en nitroxyde de 1,0.10^{-4} mol.L^{-1}.

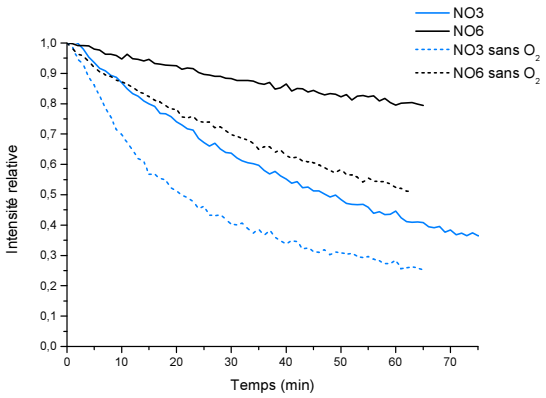


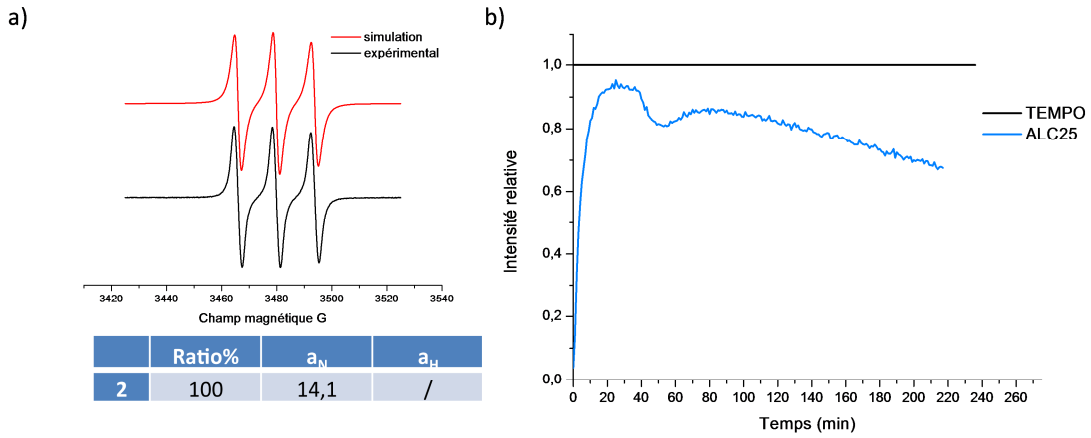
Figure III. 30. Stabilité du nitroxyde NO6 sous irradiation UV à une concentration de 1,0.10^{-4} mol.L^{-1} dans le *tert*-butylbenzène sous O_2 et en absence d'O_2, comparé au nitroxyde NO3

La stabilité du nitroxyde **NO6** sous irradiation est nettement améliorée et bien supérieure au nitroxyde **NO3** dans les mêmes conditions avec un temps de demi-vie de 157 min. L'absence d'oxygène entraîne également une dégradation plus rapide du nitroxyde **NO6** avec au final un temps de demi-vie de 64 min.

- Photodissociation des alcoxyamines

Dans cette partie, nous avons évalué l'efficacité de l'insertion d'un espaceur de type CH_2. La première question que nous nous sommes posées concerne l'efficacité de la dissociation et la seconde concerne la sélectivité de cette dissociation. Nous avons effectué les mêmes analyses RPE dans le *tert*-butylbenzène que décrites précédemment sous irradiation de la lampe LC8 UV (intensité = $1{,}2.10^3$ µW.cm^2).

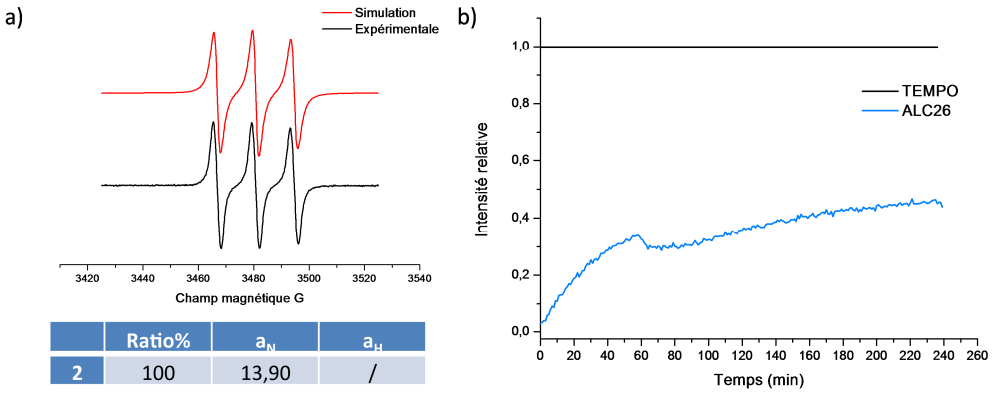
L'irradiation de l'alcoxyamine **ALC25** montre (Figure III. 31.a) que l'homolyse est sélective conduisant au seul signal (intense) du nitroxyde et que le rendement de l'homolyse est supérieur à 90 %. Aucune autre espèce issue de l'homolyse n'est observée sur le spectre RPE.



	Ratio%	a_N	a_H
2	100	14,1	/

Figure III. 31. a) Photodissociation de ALC25 à une concentration de $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} et b) Photodissociation de ALC25 sous irradiation UV à une concentration de $1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1} en fonction du TEMPO comme référence, b)

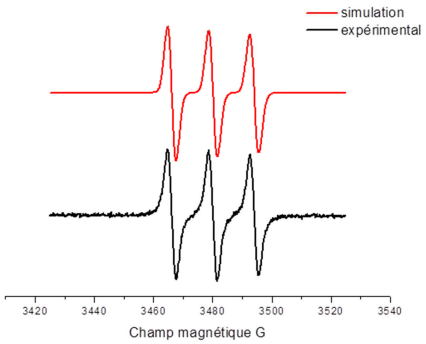
L'étude de la dissociation de l'alcoxyamine **ALC26** complète les résultats obtenus avec l'alcoxyamine **ALC25**. En comparaison les alcoxyamines **ALC11**, **ALC12**, **ALC19**, **ALC20** et **ALC21** se clivent de manière non spécifique et avec un rendement d'homolyse faible. La photolyse de l'alcoxyamine **ALC26** conduit à plus de 40 % de nitroxyde (Figure III. 32.a).



	Ratio%	a_N	a_H
2	100	13,90	/

Figure III. 32.a) Photodissociation de ALC26 à une concentration de 1,0.10^{-2} mol.L^{-1} et b) Photodissociation de ALC26 sous irradiation UV à une concentration de 1,0.10^{-4} mol.L^{-1} en fonction du TEMPO comme réference

Pour observer la dissociation de l'alcoxyamine **ALC27**, il faut multiplier la puissance de lampe par 50 (intensité = 4,5.10^5 µW.cm^2). Même si le signal a une intensité faible, la dissociation est sélective car aucune espèce radicalaire secondaire n'est présente (Figure III. 33).



	Ratio%	a_N	a_H
1	100	13,91	/

Figure III. 33. Etude de la dissociation sous irradiation UV de l'alcoxyamine ALC27 une concentration de 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}

Nous avons également effectué une étude de l'homolyse de l'alcoxyamine **ALC25** par HPLC, pour identifier si d'autres espèces sont formées, non observables en RPE.

Etude de la photodissociation par HPLC

Le but est de suivre l'évolution de la décomposition sous irradiation UV et de quantifier la disparition de l'alcoxyamine ainsi que les espèces formées. Pour cela, nous avons effectué le suivi de la photodissociation de l'alcoxyamine **ALC25** à une concentration de $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} avec la lampe Hamamatsu LC8 UV (intensité = $1{,}2.10^{3}$ µW.cm^{2}). Le pic à 28 minutes correspond à l'anisole (étalon interne), celui à 45 minutes au nitroxyde, et celui à 52 minutes à l'alcoxyamine (Figure III. 34).

Nous n'observons aucune autre espèce présente dans le milieu, à part le nitroxyde et l'alcoxyamine dont les deux diastéréoisomères sont élués séparément dans nos conditions. La quantité de nitroxyde déterminé par HPLC coïncide avec la quantité de nitroxyde obtenu lors du suivi RPE. Le bilan matière proche de 100 % reste stable sur toute la durée de la mesure ce qui traduit que l'homolyse de l'alcoxyamine **ALC25** conduit uniquement au nitroxyde correspondant

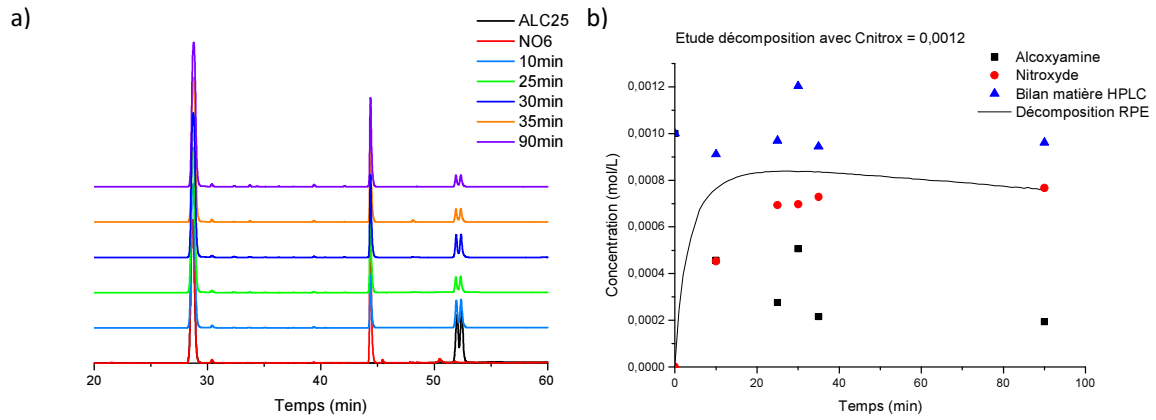


Figure III. 34. a) Suivi par HPLC de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC25, b) Bilan matière de la décomposition sous irradiation de l'alcoxyamine ALC25

Aucune espèce radicalaire secondaire n'a pu être observée, ce qui confirme l'étude de chimie théorique indiquant la nécessité de protéger la position β du chromophore.

Le rendement d'homolyse supérieur à 90 %, l'absence d'espèces secondaires lors de l'étude HPLC et la stabilité du nitroxyde correspondant suggèrent que l'alcoxyamine **ALC25** est le composé recherché pour assurer un contrôle d'une réaction de NMP2. Nous avons donc souhaité tester les performances de ce composé en photopolymérisation NMP2.

V. 4. PHOTOPOLYMERISATION DE L'ACRYLATE DE *N*-BUTYLE

Pour cela, nous avons utilisé la Rayonet à 300 nm (intensité = $8{,}2.10^{3}$ µW.cm^{2}). Dans un premier temps, nous avons effectué la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle avec une masse molaire visée de 20000 g.mol^{-1} à 100% de conversion dans un tube en quartz d'une largeur de 1 cm.

Nous constatons qu'il y a une évolution linéaire de la conversion en fonction du temps, caractéristique d'une polymérisation contrôlée. Toutefois, nous constatons une période d'inhibition car la polymérisation débute seulement après 150 minutes d'irradiation.

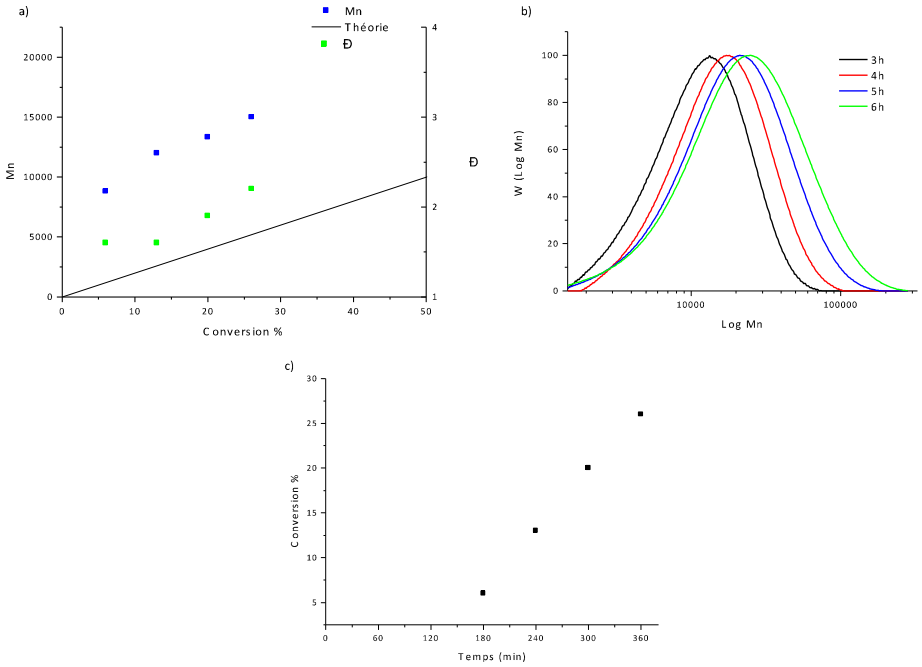


Figure III. 35. a) Evolution des masses molaires et des dispersités en fonction de la conversion, b) Evolution des distributions des masses molaires en fonction du temps, c) Evolution de la conversion en fonction du temps

De plus, malgré une évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion, cette évolution est loin des valeurs théoriques. Par ailleurs, les dispersités ont des valeurs élevées (1.5 à 2.5) montrant un contrôle partiel.

V. 5. CONCLUSION SUR LA PHOTOREACTIVITE DES ALCOXYAMINES

Les cétones aromatiques passent très rapidement de leur état singulet S_1 à un état triplet T_1 par croisement intersystème. Il en résulte des temps de vie court pour cet état S_1 (10 ps pour la benzophénone). C'est à partir de l'état T_1 et après une cascade de conversions que naissent les réactions photochimiques qui conduisent à l'homolyse des alcoxyamines. Le cas des alcoxyamines **ALC16** à **ALC27** portant le naphtalène et le pyrène est plus obscur car en l'absence d'études théoriques, il est difficile de concevoir les chemins photoréactionnels qui conduisent à l'homolyse de ces alcoxyamines. Nous savons que les hydrocarbures aromatiques cycliques passent moins facilement de l'état S_1 à l'état T_1. Il découle des temps de vie plus élevés pour les états S_1 (96 ns pour le naphtalène et 500 ns pour le pyrène), desquels provient la photoréactivité.

L'équipe de l'IS2M du Professeur Lalevée a mesuré par LFP les temps de vie des états excités T_1 de la benzophénone et des alcoxyamines dérivés et des états excités S_1 du pyrène et des alcoxyamines correspondantes.

Dans tous les cas, les mesures révèlent que les temps de vie des états excités S_1 et T_1 sont toujours plus courts pour les alcoxyamines que les chromophores seuls. L'état T_1 pour les alcoxyamines portant la benzophénone et l'état S_1 pour les alcoxyamines portant le naphtalène sont donc les états à partir desquels découle la photoréactivité de nos alcoxyamines. Ces résultats corroborent donc l'étude théorique menée sur l'alcoxyamine modèle **ALC28** et donnent de précieuses indications sur la photochimie des alcoxyamines portant des chromophores de type naphtalène et pyrène.

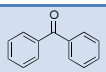
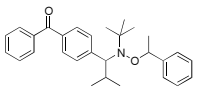
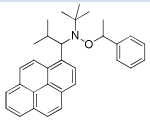
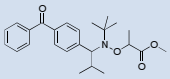
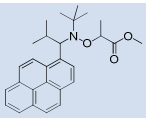
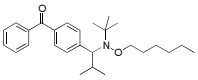
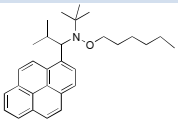
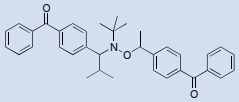
Alcoxyamine	Temps de vie état excité τ (ns)	Alcoxyamine	Temps de vie état excité τ (ns)
 **Benzophénone**	5000 (T_1)	Pyrène	500 (S_1)
 **ALC9**	170 (T_1)	 ALC18	225 (S_1)
 **ALC11**	206 (T_1)	 ALC21	197 (S_1)
 **ALC13**	116 (T_1)	 ALC24	260 (S_1)
 **ALC15**	218 (T_1)		

Tableau III. 3. Temps de vie des états excités S_1 ou T_1 des alcoxyamines

Est-ce que les meilleurs rendements de photolyse obtenus avec les alcoxyamines **ALC16** et **ALC17** sont la conséquence de cette différence de comportement ? Existe-t-il aussi, dans ce cas, un état $^3(n_N\text{-}\pi^*)$ comparable à celui mis en évidence dans l'étude théorique qui préfigure la dissociation de l'alcoxyamine où l'atome d'azote pyramidal devient plan ?

Les rendements de photolyse obtenus avec **ALC25** montrent que lorsqu'on éloigne le chromophore et donc que l'on confère éventuellement plus de liberté de réarrangement des états de transition, on améliore la sélectivité de l'homolyse et le rendement de l'homolyse.

VI. CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'utilisation de chromophores polycycliques possédant une photoréactivité différente de la benzophénone a permis une amélioration de la sélectivité et de l'efficacité de la dissociation sous irradiation des alcoxyamines telles que **ALC16** et **ALC17**. De plus, la stabilité des nitroxydes correspondant portant le chromophore naphtalène a été également améliorées. Toutefois des produits secondaires issus de la dissociation des alcoxyamines ont été observés.

Grâce à l'insertion d'un espaceur de type CH_2 afin de bloquer la dissociation possible en β du chromophore, la sélectivité et l'efficacité de l'homolyse des alcoxyamines **ALC25**, **ALC26** et **ALC27** se révèlent être meilleure que pour les autres alcoxyamines décrites. La dissociation de l'alcoxyamine **ALC25** atteint un rendement d'homolyse de presque 100%. De plus, aucune apparition d'espèce secondaire en RPE et en HPLC n'a été observée. De plus, le nitroxyde semble stable sous irradiation ($t_{1/2}$ = 157 min en présence d'oxygène). Cependant, lors de la réaction de NMP2, l'amorçage est lent et un contrôle seulement partiel est constaté. Il existe bien une évolution des distributions des masses molaires en fonction du temps mais les dispersités sont encore trop élevées pour affirmer que la polymérisation est bien contrôlée. Des améliorations sont probablement à envisagées concernant le système de photopolymérisation utilisé. Toutefois, nous nous attentions à ce que l'alcoxyamine **ALC25** puisse améliorer les résultats de NMP2

Enfin, pour la première fois une photopolymérisation dans le visible à l'aide de l'alcoxyamine **ALC18** a été réalisée. Toutefois, ce résultat est très intéressant et mérite d'être exploré.

VII. BIBLIOGRAPHIE

[1] J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis*. Wiley, 2012.

[2] Y. Hua, F. Jiang, and J. V. Crivello, 'Photosensitized onium-salt-induced cationic polymerization with hydroxymethylated polynuclear aromatic hydrocarbons', *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 5, pp. 2369–2377, 2002.

[3] Y. Yagci, 'Initiation of Cationic Polymerization by Photoinduced Electron Transfer', vol. 188, pp. 177–188, 1998.

[4] Y. Toba, 'Anthracene-sensitized polymerization of vinyl ethers by onium tetrakis(pentafluorophenyl)borate initiators', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 38, no. 6, pp. 982–987, 2000.

[5] H. Kura, K. A. N. Fujihara, A. Kimura, T. Ohno, M. Matsumura, Y. Hirata, and T. Okada, 'Initial Step of Anthracene-Sensitized Photoacid Generation from Diphenyliodonium Hexafluorophosphate in an Epoxy Matrix Studied by Steady-State and Laser-Flash Photolyses', pp. 2937–2946, 2001.

[6] J. V. Crivello and M. Jang, 'Anthracene electron-transfer photosensitizers for onium salt induced cationic photopolymerizations', *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 159, no. 2, pp. 173–188, 2003.

[7] N. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. 2010.

[8] R. Husmann, S. Wertz, C. G. Daniliuc, S. W. Schäfer, C. B. McArdle, and A. Studer, 'UV-vis monitoring of radical polymerizations by spin trapping with chromophoric nitrones', *Macromolecules*, vol. 47, no. 3, pp. 993–1000, 2014.

[9] J. Kollár, Š. Chmela, and P. Hrdlovič, 'Spectral properties of bichromophoric probes based on pyrene and benzothioxanthene in solution and in polymer matrices', *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 270, pp. 28–36, 2013.

[10] K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, and Z. Metzner, 'Simple and Efficient Synthesis of Various Alkoxyamines for Stable Free Radical Polymerization', *Macromolecules*, vol. 31, no. 17, pp. 5955–5957, 1998.

[11] T. Nagashima and D. P. Curran, 'Reactions of Tempo with Alkylsamarium and Other Organometallic Reagents', *Synlett*, vol. 1996, no. 4, pp. 330–332, 1996.

[12] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, and B. Charleux, 'Nitroxide-mediated polymerization', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 63–235, 2013.

[13] O. Lagrille, N. R. Cameron, P. A. Lovell, R. Blanchard, A. E. Goeta, and R. Koch, 'Novel acyclic nitroxides for nitroxide-mediated polymerization: Kinetic, electron paramagnetic resonance spectroscopic, X-ray diffraction, and molecular modeling investigations', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 1926–1940, 2006.

[14] C. Le Mercier, S. Acerbis, D. Bertin, F. Chauvin, D. Gigmes, O. Guerret, M. Lansalot, S. Marque, F. Le Moigne, H. Fisher, and P. Tordo, 'Design and Use of B-Phosphorus Nitroxides and Alkoxiamines in Controlled/"Living" Free Radical Polymerisations', *Macromol. Symp.*, vol. 182, pp. 225–247, 2002.

[15] A. R. Forrester, F. A. Neugebauer, H. Fischer, K. H. Hellwege, H. Landolt, and R. Börnstein, *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology: Atomic and molecular physics. Magnetic properties of free radicals. Organic N-centered radicals and nitroxide radicals, Volume 9*. 1979.

[16] J. L. Brokenshire, J. R. Roberts, and K. U. Ingold, 'Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. VII. Self-reactions of iminoxy radicals', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, no. 20, pp. 7040–7049, 1972.

[17] R. A. Kaba and K. U. Ingold, 'Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 28. N-Alkoxy-N-alkylamino, N-alkoxyamino, and N-alkoxyanilino radicals', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, no. 23, pp. 7375–7380, 1976.

[18] M. Huix-Rotllant and N. Ferré, 'Theoretical study of the photochemical initiation in nitroxide-mediated photopolymerization', *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 25, pp. 4464–4470, 2014.

[19] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, and C. J. Hawker, 'Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 16, pp. 3904–3920, 1999.

[20] J. H. Boyer, 'Increasing the index of covalent oxygen bonding at nitrogen attached to carbon', *Chem. Rev.*, vol. 80, no. 6, pp. 495–561, Dec. 1980.

[21] V. A. Reznikov and L. B. Volodarsky, 'Stable nitroxides with hydrogen at α-carbon of the nitroxyl group', *Tetrahedron Lett.*, vol. 35, no. 14, pp. 2239–2240, 1994.

[22] V. A. Reznikov, I. A. Gulorov, Y. V. Gatilov, T. V. Rybalova, and L. B. Volodarsky, 'Stable nitroxyl radicals with a hydrogen atom at α-carbon atom of nitroxyl group', *Russ. Chem. Bull.*, vol. 45, no. 2, pp. 384–392, 1996.

Chapitre IV

Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP)

Sommaire

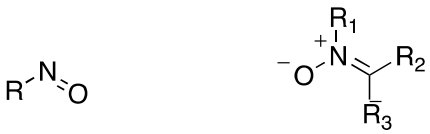
I. Introduction 192
I. 1. Concept 192
I. 2. Ingénierie macromoléculaire 197
II. Synthèse des nitrones 200
II. 1. Nitrones utilisées 200
II. 2. Synthèse des nitrones **N3**, **N4**, **N5** et **N9** 201
III. Etude cinétique: calcul des constantes de piégeage C_{SC} 202
IV. Réaction d'ESCP 206
IV. 1. Synthèse des polystyrènes 206
IV. 2. Analyse des polystyrènes obtenus 207
IV. 3. Absorbance des PS formés par ESCP 207
IV. 4. Réactivité RPE 208
V. Dissociation thermique et photochimique 210
V. 1. Conditions opératoires 210
V. 2. Dissociation des différents polystyrènes 210
VI. Synthèse de copolymères à blocs par NMP2 213
VI. 1. Réamorçage du polystyrène **PS3** 214
VI. 2. Réamorçage du polystyrène **PS4** 216
VI. 3. Réamorçage du polystyrène **PS5** 217
VI. 4. Réamorçage dans un microréacteur 219
VI. 5. Compréhension du réamorçage 220
VII. Conclusion 222
VIII. Bibliographie 224

I. INTRODUCTION

Depuis 2010, les différentes techniques de polymérisation radicalaire contrôlée sont déclinées en mode photochimique (cf Chapitre I). Parmi elles, seules la NMP *in situ* [1] et l'ESCP [2] (Enhanced Spin Capturing Polymerization) que l'on pourrait traduire par « polymérisation par piégeage de spin » n'avaient pas été explorées avant cette thèse à un mode photochimique. Comparées à la NMP, ces techniques présentent l'avantage d'utiliser des nitrones généralement plus faciles à obtenir que les alcoxyamines. L'étude de la NMP *in situ* a été réalisée à Mulhouse par l'équipe du professeur Lalevée. De notre côté, nous nous focalisé sur l'étude de l'ESCP.

I. 1. CONCEPT

Récemment, Junkers et Barner-Kowollik ont proposé un mécanisme de contrôle de polymérisation au moyen d'une famille de piège à radicaux de type nitroso ou nitrone (spin-trap) [2].



nitroso nitrone

Figure IV. 1. Structure d'un nitroso et d'une nitrone

Cette approche repose sur le piégeage d'une chaîne en croissance par une nitrone formant un radical du type macronitroxyde comme indique la figure IV. 2.

Ces macronitroxydes ne perdurent que peu de temps, car ils réagissent rapidement par couplage avec les chaînes en croissance formées lors du processus de polymérisation. Ainsi le macronitroxyde formé joue le rôle d'agent de terminaison.

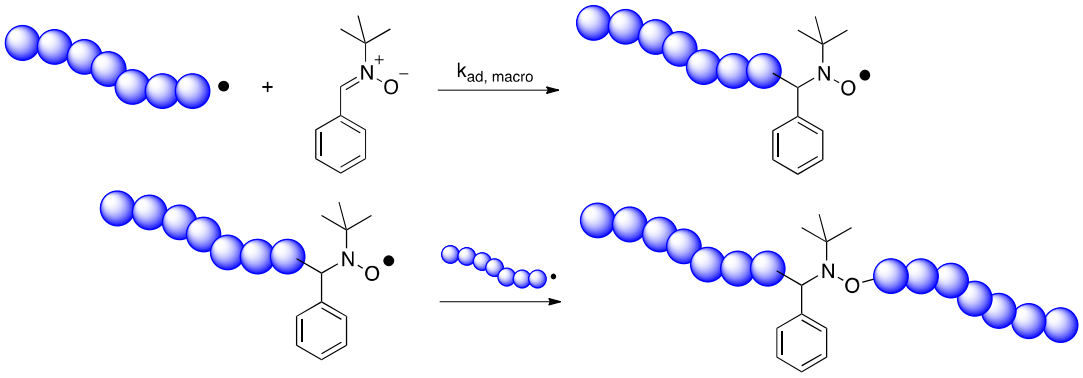


Figure IV. 2. Schéma d'une réaction d'ESCP (adaptée de [3])

Il est à noter que cette technique est différente de la NMP. En effet dans ce cas, les polymères formés ne participent en aucun cas à l'équilibre de propagation entre les espèces actives et les espèces dormantes. Généralement, la technique d'ESCP est conduite à des températures (<100°C) pour éviter la décomposition homolytique de la liaison NO-C.

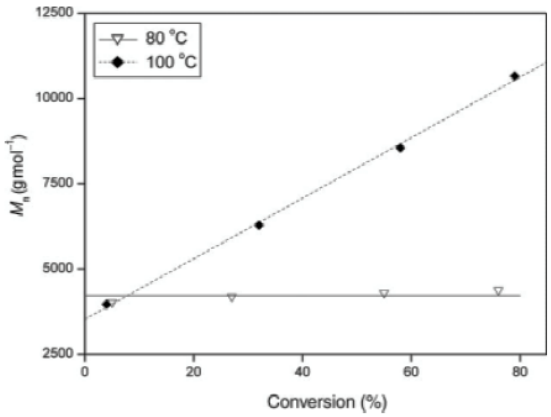


Figure IV. 3. Evolution des masses molaires en fonction de la conversion du polystyrène obtenu par ESCP à 80°C et à 100°C (adapté de [4])

La technique d'ESCP permet d'obtenir principalement un contrôle de la distribution des masses molaires. En effet, le contrôle est régit par la quantité de nitrone utilisée, et de manière similaire à la polymérisation par transfert de chaînes [5], [6], où l'agent de transfert dicte la valeur des masses molaires. En prenant en compte ces considérations, l'équation cinétique pour l'ESCP est très proche de l'équation de Mayo (Figure IV. 4) [2], [4], [7].

$$DP_n^{-1} = DP_\infty^{-1} + 0.5C_{SC}\frac{[Nitrone]}{[Monomère]} \qquad \text{(IV. 1)}$$

Figure IV. 4. Equation de l'ESCP prédisant la masse molaire

Avec DP_∞ le degré de polymérisation (DP_n) pour une polymérisation en absence de nitrone, [M] la concentration en monomère et C_{SC} la constante de « spin capturing ».

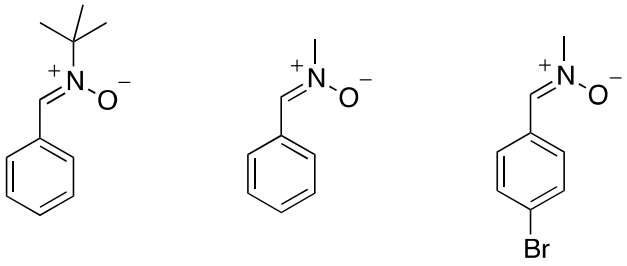
Junkers a défini cette constante de « spin capturing », C_{SC}, répondant au ratio de $k_{ad,macro}$ sur k_p correspondant respectivement aux coefficients de vitesse d'addition sur la nitrone et de propagation de macroradicaux. La valeur de la C_{SC} influence ainsi significativement la masse molaire M_n des polymères formés. Pour une valeur de C_{SC} proche de 1, c'est à dire une consommation équivalente en nitrone et en monomère, une masse molaire constante est observée durant toute la polymérisation.

Par ailleurs Junkers a montré que la structure de la nitrone influence la valeur de la C_{SC} et du $k_{ad,macro}$ [4]. En effet, l'auteur a étudié l'influence de différents groupes alkyle portés par l'azote afin de déterminer la vitesse d'addition des macroradicaux sur la nitrone. Un groupement stériquement encombré gêne l'attaque des radicaux et conduit à une diminution de la valeur du $k_{ad,macro}$.

Nitrone	$k_{ad,macro}$ ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
N6	580
N7	620
N8	900

Tableau IV. 1. Constante de vitesse d'addition de l'ESCP du styrène avec les différentes nitrones à 60°C

Par exemple, en utilisant la nitrone **N6**, très encombrée stériquement par la présence d'un groupement *tert*-butyle, la réaction est plus lente. A l'inverse l'utilisation de la nitrone **N7** moins encombrée que la nitrone **N6** conduit à une addition plus rapide. Ces résultats sont validés par l'approche de Taft-Ingold, où la constante de Charton υ représentant l'encombrement stérique, est plus élevée pour un groupement *tert*-butyle que celle d'un groupement méthyle, respectivement de 2.46 et 0.0 [8].



N6 N7 N8

Figure IV. 5. Nitrones ayant des groupements alkyle différents sur l'azote

L'ajout d'un brome en position *para* du noyau aromatique permet quant à elle une addition quatre fois plus rapide. L'effet inductif de l'halogène augmente la vitesse d'addition de radicaux sur la double liaison C=N.

molécule	N6	N7	N8
Csc	1.7	8.2	10.0

Tableau IV. 2. *Valeur C_{SC} pour N6, N7 et N8 à 60°C*

Ces résultats ont été confirmés par Studer qui a fait varier la nature du groupement portée par l'atome d'azote [9]. Typiquement, plus le groupement est encombré, plus les masses molaires évoluent selon un processus d'ESCP, avec par conséquent une constante de piégeage C_{SC} proche de 1.

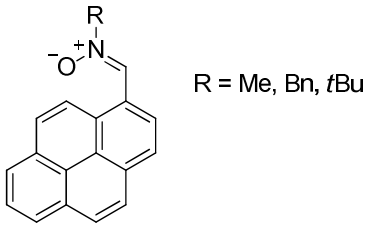


Figure IV. 6. Structure des nitrones étudiées par Studer

Par ailleurs, Junkers a constaté que la température a un effet sur la valeur de la constante C_{SC}. Plus la température est élevée, plus la constante de piégeage C_{SC} sera faible [4].

- Monomères utilisés

Une des nitrones les plus connues est la nitrone *N-tert*-butyl-α-phényle (PBN), réputée pour sa capacité à piéger des radicaux par la technique de spin-trapping.

Grâce à l'utilisation de cette nitrone, Junkers a utilisé avec succès l'ESCP pour contrôler des réactions de polymérisation de styrène, d'acrylate de *n*-butyle et de *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) en milieu soit organique ou aqueux et soit par amorçage thermique ou photochimique [2].

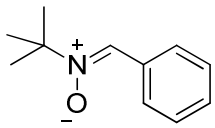


Figure IV. 7. Structure de la nitrone PBN

En plus de ces monomères, Junkers a réussi à appliquer l'ESCP pour la polymérisation de monomères méthacrylate en présence de 5 à 10 % de styrène utilisé comme comonomère [10]–[14].

- Position de la fonction alcoxyamine: dissociation

Une des caractéristiques de l'ESCP est liée à la formation de polymères possédant la fonction alcoxyamine en milieu de chaîne. Afin de confirmer cette hypothèse, Junkers a dissous le polymère dans un solvant adéquat en présence d'un donneur d'hydrogène, l'hydrure de tributylétain (Figure IV. 8). Le mélange est ensuite chauffé à 125°C pendant plusieurs heures [3], [15]. Bien que la liaison NO-C ne soit pas labile à des températures modérées, elle est clivable à des températures élevées (T>100°C). Ainsi, au cours du processus de dissociation les chaînes se coupent au niveau de la liaison NO-C pour former des macroradicaux et des macronitroxydes qui donnent des réactions de terminaison irréversibles par arrachement de l'atome d'hydrogène sur l'hydrure de tributylétain.

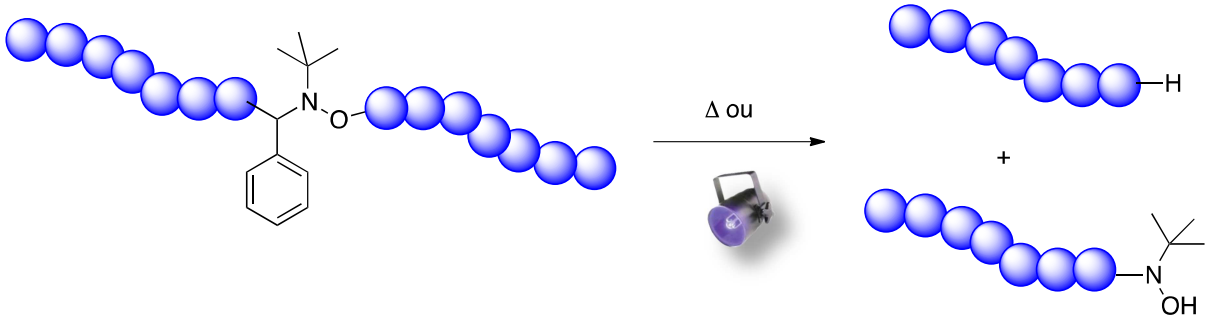


Figure IV. 8. Réaction de quenching (adaptée de [3])

Une analyse des produits avant et après dissociation par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) révèle que les masses molaires sont divisées par 2 en accord avec la présence d'un lien faible en milieu de chaîne.

Ainsi, la facilité avec laquelle la macroalcoxyamine peut être clivée au-dessus de 100°C offre la possibilité de réamorcer une polymérisation de type NMP thermique pour former dans une seconde étape des copolymères à blocs.

I. 2. INGENIERIE MACROMOLECULAIRE

- Copolymères à blocs de type ABA

L'ESCP ne permet pas seulement le contrôle efficace de la distribution des masses molaires pour une large gamme de monomère mais permet également la synthèse facile de multiblocs [2]. Par exemple, les macroalcoxyamines formées à l'issue de la réaction d'ESCP peuvent également jouer le rôle d'amorceur dans une réaction de NMP classique. Il faut souligner que dans le cas de l'ESCP, les copolymères à blocs sont de types ABA tandis qu'en polymérisation radicalaire contrôlée classique, ils sont de types BAB.

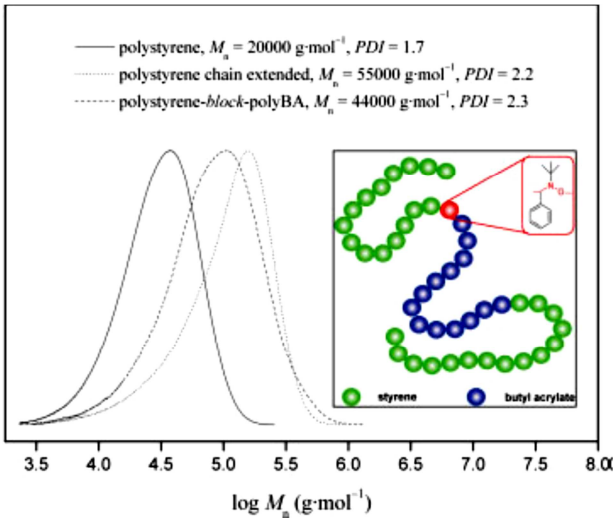


Figure IV. 9. Exemple de réamorçage par NMP à 110°C de l'acrylate de *n*-butyle (adaptée de [2])

- NMRC

Depuis quelques années, le développement de nouvelles chimies de conjugaison est en plein essor telle que les réactions de couplage radicalaire. Parmi ces réactions de couplage radicalaire, la NMRC (nitrone-mediated radical coupling) est l'une d'elles [16]. Cette technique est très proche de l'ESCP. Toutefois, une différence existe entre les deux techniques, il s'agit de la source des macroradicaux.

En ESCP, les macroradicaux sont générés pendant la réaction de polymérisation tandis qu'en NMRC (Figure IV. 10), les radicaux sont sous la forme de polymères vivants synthétisés au préalable par polymérisation radicalaire vivante. La NMRC donne ainsi des polymères qui sont identiques à ceux obtenus en ESCP, avec en plus l'obtention de distributions de masses molaires étroites.

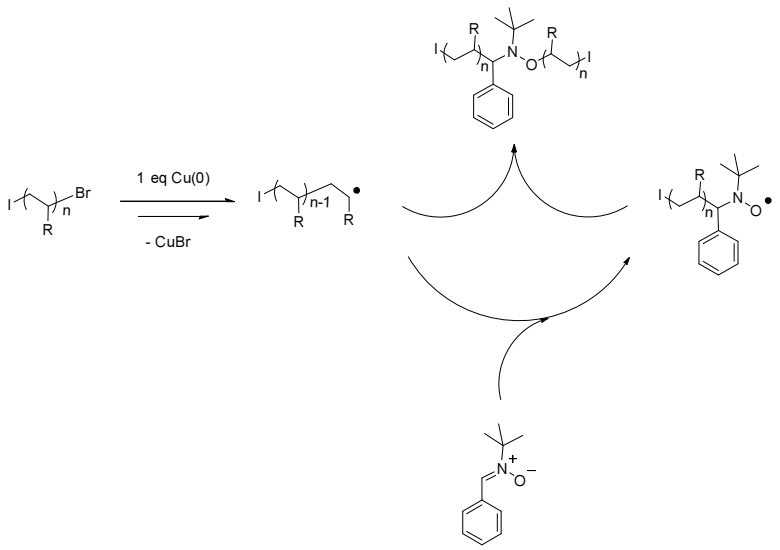


Figure IV. 10. Exemple d'une réaction de NMRC (adaptée de [16])

- Architecture macromoléculaire complexe

Grâce à l'ESCP et la NMRC, Il a été également possible de préparer des architectures macromoléculaires complexes telles que les polymères en étoiles de type « miktoarm » ayant des bras de compositions différentes (Figure IV. 11.a).

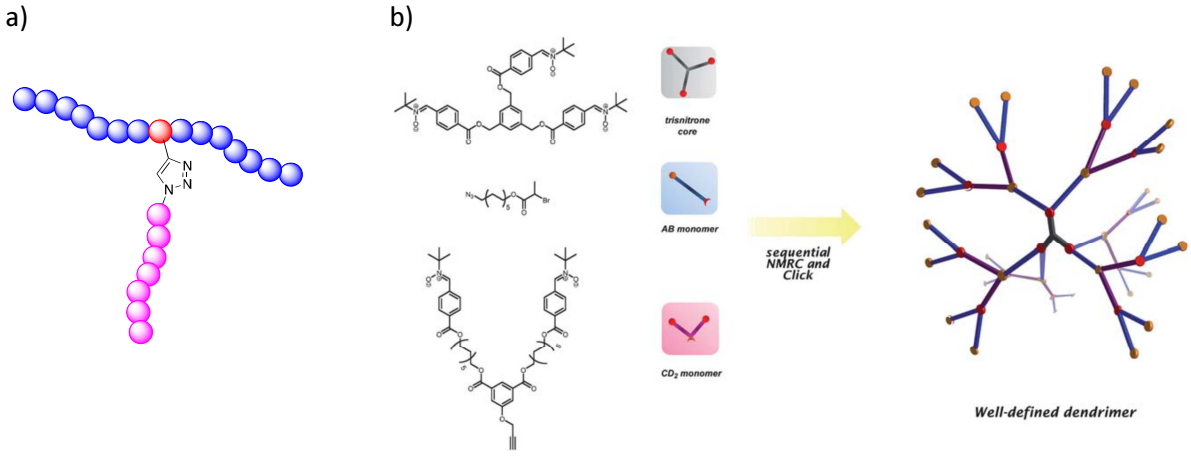


Figure IV. 11.a) Exemple d'un polymère étoile à 3 bras obtenu par NMRC (adaptée de [17]), b) Exemple de dendrimères par réaction de NMRC et click (adaptée de [7])

La synthèse de ces architectures (miktoarm) a été obtenue grâce à l'utilisation d'une nitrone spécialement conçue contenant une fonctionnalité alcyne secondaire permettant une réaction de type click [17].

Dans une autre approche très récente, Junkers a développé une nouvelle méthodologie de synthèse de dendrimères basée sur une combinaison de réactions NMRC et « click » (Figure IV. 11.b) [18]. La capacité de chaque nitrone à réagir avec deux centres radicalaires permet de construire une structure d'ordre supérieur à la suite du doublement des groupes fonctionnels. Ainsi les nouvelles alcoxyamines fonctionnalisées en milieu de chaîne servent de point de ramification. Une tris-nitrone a été synthétisée et mise à réagir avec un polymère fonctionnalisé par un azide en bout de chaîne par NMRC pour former la première génération de dendrimères.

Par ailleurs, un monomère fonctionnalisé par deux nitrones à chaque extrémité avec un alcyne fonctionnalisé au centre a été synthétisé. Ce dernier réagit ensuite avec le dendrimère préparé au préalable par réaction click.

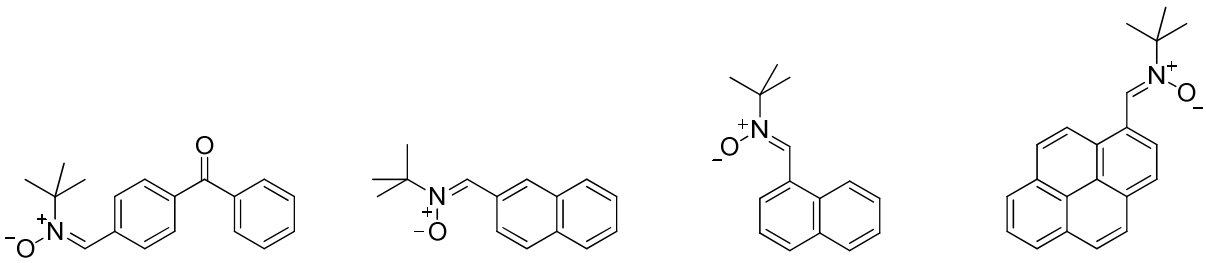
Ces résultats prouvent le potentiel de telles techniques. En particulier, notre attention s'est portée sur la préparation de nitrones photosensibles, l'étude de la réaction d'ESCP et la préparation de copolymères à blocs par NMP2.

II. SYNTHESE DES NITRONES

II. 1. NITRONES UTILISEES

Les nitrones que nous avons étudiées sont pour leur majorité des précurseurs des alcoxyamines photosensibles présentées dans le chapitre III. En plus des nitrones déjà préparées **N3**, **N4** et **N5**, nous avons choisi de synthétiser la nitrone **N9** avec le chromophore benzophénone.

Les nitrones photosensibles utilisées comme piège radicalaire possèdent une structure similaire à la PBN et portent un groupement *tert*-butyle sur l'azote. Toutefois à la place d'un noyau aromatique en α de la fonction nitrone, nous avons inséré des chromophores photosensibles possédant des spectres d'absorption différents. Typiquement, nous avons introduit les chromophores benzophénone, naphtalène et pyrène.



N9 **N3** **N4** **N5**

Figure IV. 12. Nitrones photsensibles utilisées

En particulier, un des objectifs de ce travail a consisté à étudier l'influence de la position du chromophore sur la valeur de la constante C_{SC} ainsi que sur l'efficacité du réamorçage par NMP2. En effet, les nitrones **N3** et **N4** portant le chromophore naphtalène en position 1 et en position 2 pourraient influencer la réactivité de la nitrone par modification de l'encombrement stérique autour de la fonction nitrone. Par ailleurs, l'influence de l'effet de la nature du chromophore a été évaluée en comparant les nitrones **N4** et **N5**.

II. 2. SYNTHESE DES NITRONES **N3**, **N4**, **N5** ET **N9**

La synthèse des nitrones **N3**, **N4** et **N5** a déjà été décrite dans le chapitre III. La synthèse de la nitrone **N9** s'effectue selon un schéma de synthèse en 4 étapes à partir de la 4-bromobenzophénone (Figure IV. 13). La première étape consiste à effectuer une protection de la fonction cétone de la 4-bromobenzophénone en présence d'éthylène glycol et d'acide *para*-toluènesulfonique (APTS) [19]. Cette protection permet d'éviter toute réaction secondaire lors de la synthèse de l'aldéhyde **7a**. La seconde étape permet d'introduire la fonction aldéhyde selon la réaction de Bouveault [20] via un procédé monotope.

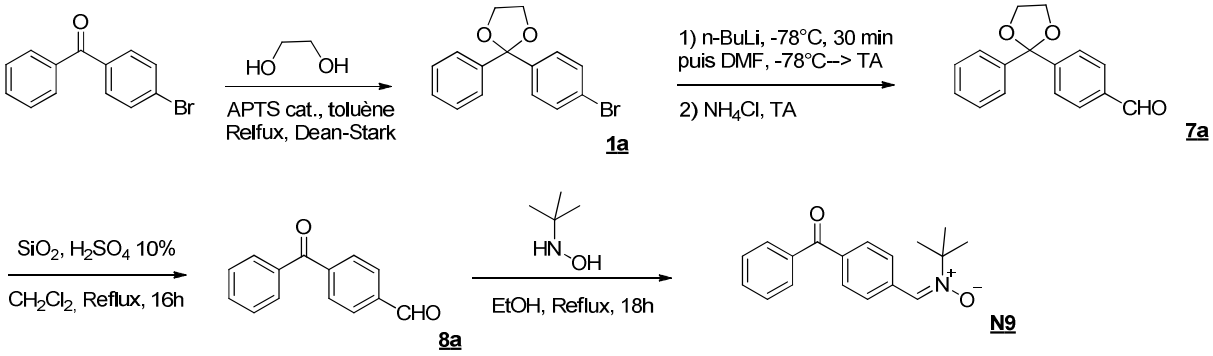


Figure IV. 13. Schéma de synthèse de la nitrone N9 portant le chromophore 4-benzophénone

La première étape consiste en l'addition du *N*-butyllithium à froid sous atmosphère inerte permettant la formation de l'intermédiaire lithien correspondant [21]. Il s'ensuit l'addition du *N,N*-dimethylformamide menant à la formation d'un hémiaminoacétal. Celui-ci est facilement hydrolysé en l'aldéhyde désiré **7a** avec un rendement s'élevant à 80% après purification. La déprotection est alors effectuée dans un mélange de silice et d'acide sulfurique dans le dichlorométhane pour conduire à **8a** avec un rendement élevé de 90% [22]. Enfin par réaction de condensation entre l'aldéhyde et la *tert*-butyl-hydroxylamine, la nitrone **N9** est obtenue avec un rendement de 65% après traitement et purification sur colonne de gel de silice.

III. ETUDE CINETIQUE: CALCUL DES CONSTANTES DE PIEGEAGE C_{SC}

Afin de déterminer la constante de dissociation des macroalcoxyamines $k_{ad,macro}$ et la constante de piégeage C_{SC}, nous avons tracé l'inverse de la DP_n (degré de polymérisation) du polystyrène des échantillons préparés par ESCP aux différentes concentrations en nitrone à des conversions inférieures à 5%. La conversion a été volontairement maintenue basse pour s'affranchir de l'influence du ratio monomère/nitrone sur la distribution des masses molaires (Figure IV. 14).

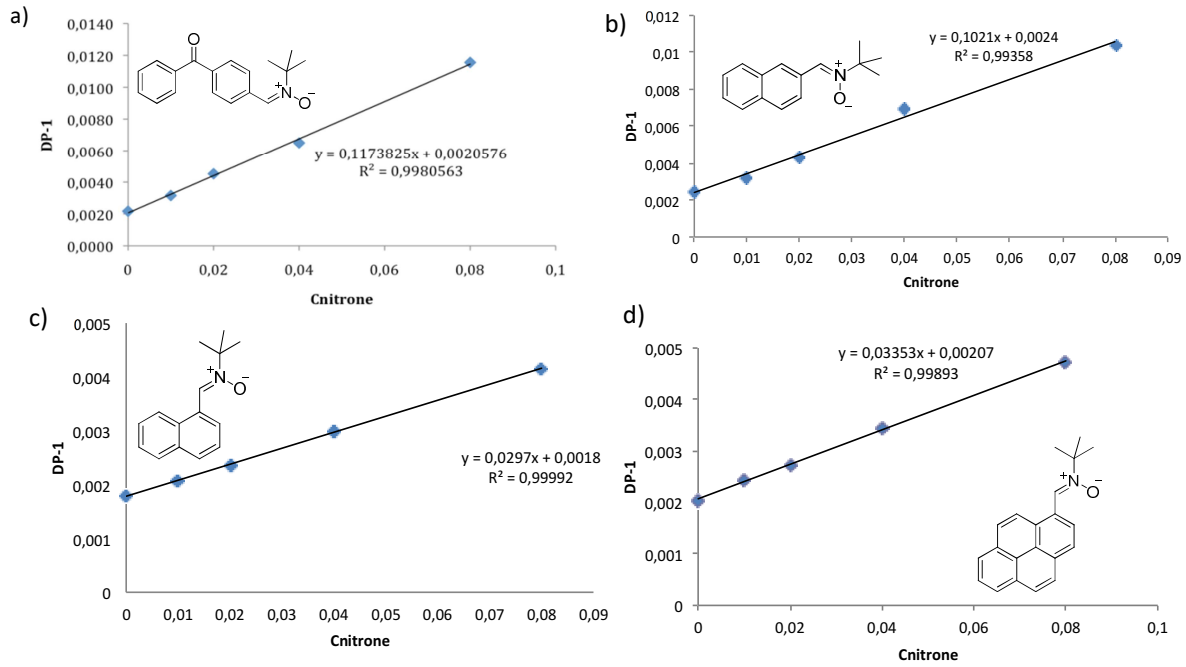


Figure IV. 14. Evolution de l'inverse du degré de polymérisation en fonction de la concentration en nitrones pour l'ESCP du styrène. Echantillons de polymères utilisés à faibles conversions (<5%) pour déterminer DP_n pour les nitrones a) N9, b) N3, c) N4 et d) N5

Sachant que la valeur de la pente est égale au rapport de $0.5C_{SC}$ sur la concentration en monomère [M] (Equation IV. 2).

$$pente = \frac{0.5Csc}{[M]} \qquad \text{(IV. 2)}$$

Et que la concentration en monomère est connue, [M] = 8.9 $g.L^{-1}$, il est possible d'obtenir facilement la constante de piégeage.

$$C_{sc} = \frac{k_{ad,macro}}{k_p} \qquad \text{(IV. 3)}$$

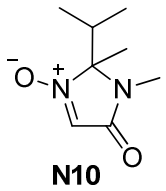
Par ailleurs la constante de propagation du styrène à 60°C étant connue (k_p styrene = 340 $L.mol^{-1}.s^{-1}$ [23]), il est possible de déduire facilement $k_{ad,macro}$ à partir de la valeur de la constante de piégeage C_{SC}.

Nitrone	k_d (L.mol^{-1}.s^{-1})	C_{SC}
PBN	580	1.90
N9	348	1.02
N3	302	0.89
N4	88	0.24
N5	99	0.29

Tableau IV. 3. Valeur des Csc pour les différentes nitrones

D'après les données de la littérature et nos propres valeurs, il semble que la valeur de la C_{SC} nous informe sur la dépendance ou non des masses molaires en fonction de la conversion. En effet, on distingue 3 cas:

- La constante C_{SC} est supérieure à 3. Dans ce cas, la nitrone est consommée plus rapidement que le monomère ce qui a pour conséquence une augmentation de la masse molaire en fonction de la conversion. Par exemple pour la nitrone **N10**, Junkers [15] obtient une constante C_{SC} de 12 et observe une augmentation des masses molaires en fonction de la conversion.



N10

Figure IV. 15. Structure de la nitrone N10

- La constante C_{SC} est proche de 1. Dans ce cas, les masses molaires restent constantes en fonction de la conversion. Par exemple, dans le cas de la polymérisation du NIPAAm avec la nitrone PBN par ESCP, une valeur de la constante C_{SC} d'une valeur de 0.08 est obtenue avec des masses molaires constantes en fonction de la conversion. Il en est de même avec la nitrone PBN, avec une constante C_{SC} de 1.9. Par conséquent, une constante C_{SC} proche de 1 reste relative, il serait plus judicieux de dire qu'elle se situe entre 0.1 et 3.

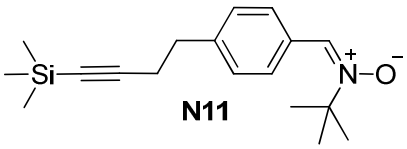
- La constante C_{SC} est largement inférieure à 0.1. Dans ce cas le monomère est consommé plus rapidement que la nitrone ce qui a pour conséquence une diminution de la masse molaire en fonction de la conversion.

Typiquement dans notre cas, les valeurs des constantes C_{SC} étant comprise entre 0.1 et 3, on peut conclure que la concentration en nitrone et la concentration en monomère restent constantes. Ainsi dans ce cas, la masse molaire des polymères est indépendante de la conversion en monomère. Il faut cependant préciser que les résultats que nous avons obtenus montrent quelques différences dans les valeurs de constante C_{SC} pour chaque nitrone utilisée.

Dans un premier temps, si l'on compare les valeurs des constantes pour les nitrones possédant un chromophore naphtalène **N3** et **N4**, lié en position 2 et 1 respectivement, nous pouvons constater que la valeur (0.89) de la constante C_{SC} pour la nitrone **N3** est presque 4 fois plus grande que celle de la nitrone **N4** (0.24). Ce résultat est vraisemblablement dû à l'encombrement stérique de la double liaison C=N. En effet, cette liaison est beaucoup plus accessible pour la nitrone **N3** conduisant à une réaction d'addition plus rapide. La même différence est constatée entre la nitrone **N3** et la nitrone **N5** (chromophore pyrène en position 1).

De plus, les valeurs de constante de piégeage pour les nitrones **N4** et **N5** étant sensiblement identiques, ce résultat suggère que la structure du chromophore (pyrène ou naphtalène) n'a pas d'influence sur la valeur de la C_{SC}.

Par ailleurs, la valeur de la C_{SC} pour la nitrone PBN obtenue par Junkers [2] dans les mêmes conditions est deux fois plus grande que celle obtenue pour la nitrone **N9**. Etant de structure similaire, cette différence provient probablement du caractère beaucoup plus électroattracteur de la benzophénone comparé au groupe benzyle. Par ailleurs, Junkers a obtenu une valeur de C_{SC} (0.8) pour la nitrone **N11** portant un groupement électroattracteur [17]. Cette valeur coïncide avec celle de la nitrone **N9** portant également un groupement électroattracteur.



N11

Figure IV. 16. Structure de la nitrone N11

IV. REACTION D'ESCP

IV. 1. SYNTHESE DES POLYSTYRENES

Les réactions d'ESCP ont été réalisées à des concentrations en nitrone allant de 0 $mol.L^{-1}$ à $8{,}0.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$, à une température de 60°C dans le toluène avec l'AIBN comme amorceur. La figure IV. 17 montre, pour chacun de nos essais, l'évolution des masses molaires de polystyrène en fonction de la conversion.

D'une manière générale, quel que soit l'expérience nous constatons que l'évolution des masses molaires est constante à une concentration en nitrone donnée (0 $mol.L^{-1}$ à $8{,}0.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$). Par ailleurs, les masses molaires augmentent lorsque la concentration en nitrone est diminuée.

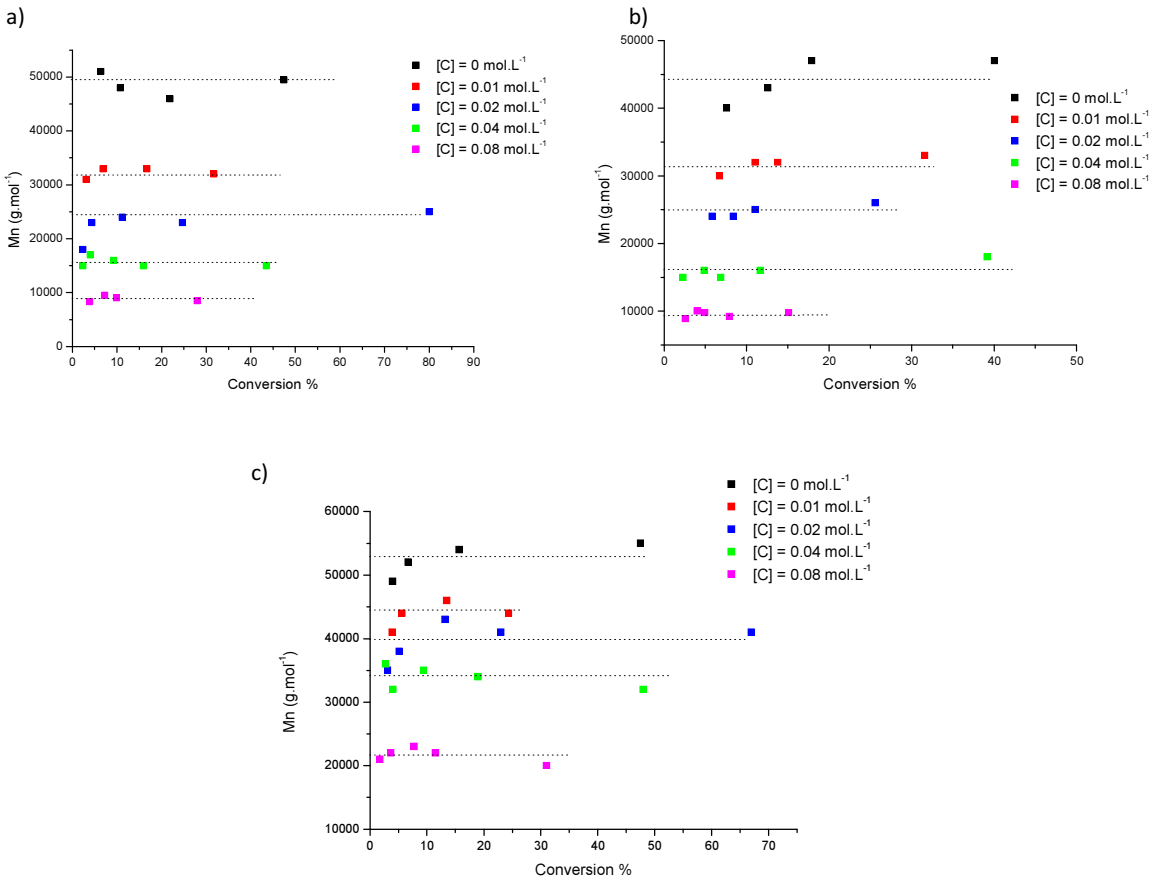


Figure IV. 17. Evolution des masses molaires en fonction de la conversion pour l'ESCP du styrène à 60°C à différentes concentrations en nitrone pour a) N9 b) N3 et c) N4

Il faut également noter que les masses molaires restent constantes à des conversions supérieures à 40 % et ce malgré des réactions suffisamment longues (plus de 40 h) pour assurer la disparition quasi complète de l'amorceur AIBN ($t_{1/2}$ = 10 h à 60°C).

IV. 2. Analyse des polystyrenes obtenus

En fin de polymérisation les échantillons sont précipités dans le méthanol. Les polymères ainsi obtenus sont filtrés, séchés puis analysés par GPC. L'analyse du tableau IV. 3 montre que les masses molaires sont différentes et dépendent de la nitrone utilisée. Nous constatons des masses molaires identiques (15000-16000g.mol^{-1}) pour les polystyrènes avec les nitrones **PBN**, **N9** et **N3**. Avec les nitrones **N4** et **N5** nous obtenons des polystyrènes de plus hautes masses molaires. Ces résultats suggèrent donc que les nitrones se comportent bien comme agent ESCP et de manière différente selon leur structure chimique.

Nitrone / polystyrène	Mn (g/mol)	Dispersité	Conversion %
PBN / PS-PBN	15000	1.41	23 %
N9 / PS9	16000	1.47	30 %
N3 / PS3	16000	1.52	30 %
N4 / PS4	32000	1.53	46 %
N5 / PS5	37000	1.56	38 %

Tableau IV. 4. Résultats des réactions d'ESCP avec les masses molaires et les dispersités des polystyrènes obtenus après purification avec une concentration en nitrone de 4,0.10^{-2} mol.L^{-1}

IV. 3. Absorbance des PS formes par ESCP

Afin de confirmer la présence des chromophores sur les macroalcoxyamines et déterminer les longueurs d'onde à utiliser pour un réamorçage efficace par voie photochimique à partir de ces macroamorceurs, une étude par UV-Vis des polymères préparés a été réalisée (Figure IV. 18).

Les résultats montrent quel que soit les échantillons que les spectres d'absorption des polystyrènes possèdent le même profil que leur chromophore correspondant. Nous observons une saturation vers 260 nm due à la présence du noyau aromatique du polystyrène. De plus, on peut remarquer que le polystyrène **PS5** absorbe jusqu'à 410 nm. Il sera donc intéressant d'effectuer un réamorçage par NMP2 sous irradiation de la lumière visible.

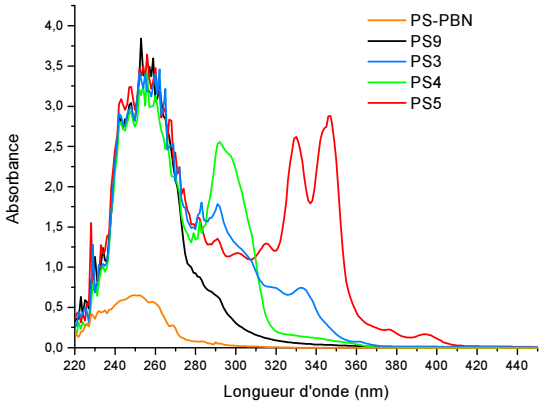


Figure IV. 18. Absorbance des Polystyrènes couplés aux nitrones

IV. 4. REACTIVITE RPE

Afin de montrer que la macroalcoxyamine formée peut se dissocier sous irradiation, nous avons également effectuée une étude par RPE. Pour évaluer le comportement des macroalcoxyamines que nous avons préparées, une solution de la macroalcoxyamine dans le *tert*-butylbenzène est irradiée directement dans la cavité de RPE à température ambiante par une lampe Hamamatsu LC8 UV (200-400 nm) avec une intensité de $1{,}2.10^3$ µW.cm^2.

D'après l'analyse RPE, on constate que les radicaux formés correspondent à des macronitroxydes comme attendu après piégeage d'une chaîne polymère sur une nitrone. Les spectres sont composés de 2 x 3 raies correspondantes aux couplages avec l'atome d'azote (a_N = 14 G) et un atome d'hydrogène en α ($a_H \approx$ 2-2.5 G). Ils sont partiellement anisotropes (raie élargie à haut champ) ce qui traduit un mouvement du nitroxyde en partie restreint par la présence de chaînes polymères.

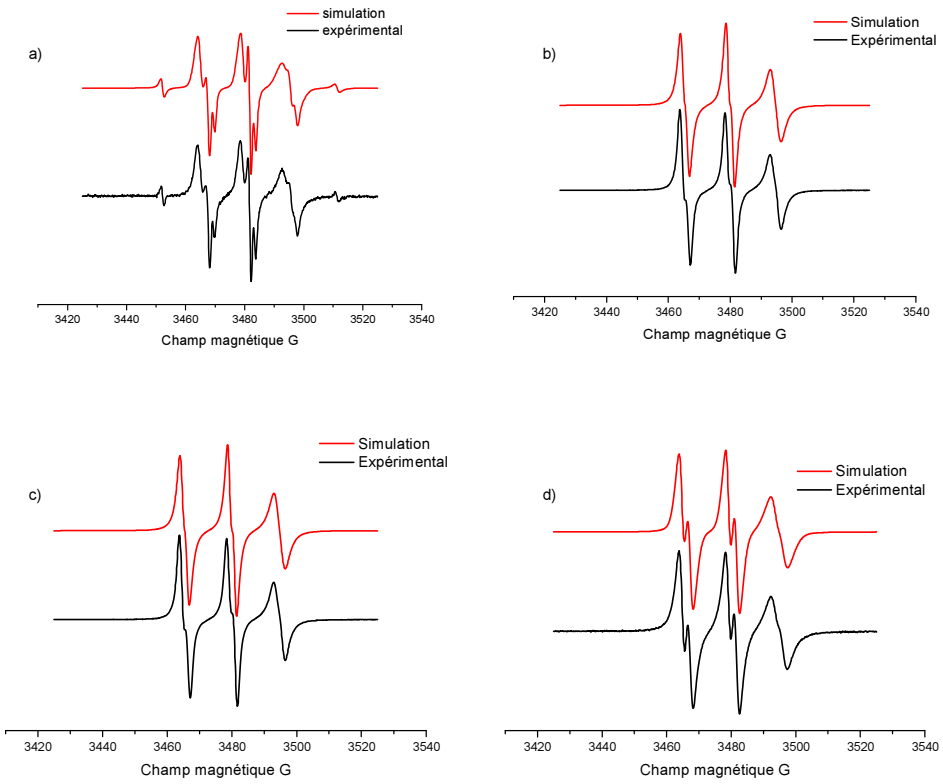


Figure IV. 19. Etude de la décomposition photochimique des polystyrènes fonctionnalisés par les nitrones a) PS9, b) PS3, c) PS4, et d) PS5. Photolyse effectuée avec lampe LC8 Hamamatsu à une intensité de 1,2.10^3 µW.cm^2

Si l'on compare la photodissociation des macroalcoxyamines **PS3** et **PS5** aux alcoxyamines correspondantes **ALC16** et **ALC18**, nous constatons une dissociation sélective sans apparition d'espèces radicalaires secondaires. La macroalcoxyamine **PS4** se dissocie sélectivement comme **ALC17**. Toutefois pour la macroalcoxyamine **PS9**, la dissociation n'est pas sélective car on retrouve 2 espèces radicalaires secondaires, dont les structures sont équivalentes à **RPE3** et **RPE2**.

En conclusion cette étude RPE montre que les polystyèrenes formés par ESCP sont obtenus sous forme de macroalcoxyamines portant des chromophores photosensibles. Sous l'effet d'une irradiation lumineuse, nous avons mis en évidence la réactivité de ces macroalkoxyamines en prouvant la rupture de la liaison NO-C indiquant qu'une dissociation homolytique par voie photochimique est possible. De plus, nous avons remarqué que l'homolyse des liaisons NO-C des polystyrènes obtenus par ESCP est plus sélective que les alcoxyamines correspondantes étudiées dans les chapitres II et III (**ALC16** à **ALC24**).

Afin de localiser la fonction alcoxyamine au sein de la chaîne polymère, nous avons effectué des expériences de dissociation sur chaque polystyrène dans les conditions décrites par Junkers [15] mais aussi sous irradiation UV. En effet, les macroalcoxyamines étant photosensibles, leur dissociation homolytique sous irradiation UV est donc envisageable. D'une manière générale, pour une expérience d'ESCP efficace, après décomposition, la masse molaire déterminée par chromatographie d'exclusion stérique doit avoir une valeur divisée par deux et la dispersité doit être augmentée de 1.5 à 2.

V. Dissociation thermique et photochimique

V. 1. Conditions operatoires

D'un point de vue pratique, des solutions de chaque polymère sont préparées soit dans l'éthylbenzène pour une dissociation thermique soit dans le toluène pour une dissociation photochimique, en présence de l'hydrure de tributylétain utilisé comme donneur d'hydrogène. Un ratio de 1:100 de polymère par rapport à l'hydrure est utilisé [3], [15].

Pour cette étude, nous avons utilisé plusieurs types de source lumineuse avec des longueurs d'onde d'émission différentes ainsi que des puissances d'émission différentes: un équipement de la marque Rayonet émettant à 300 nm, la lampe LC8 UV émettant de 200 nm à 400 nm), la lampe LCL5 émettant à 365 nm et la lampe LC8 Vis émettant dans le visible.

V. 2. Dissociation des differents polystyrenes

Dans un premier temps, nous avons étudié les polymères **PS9**, **PS3**, **PS4** et **PS5**. D'après l'analyse par GPC des échantillons, la distribution des masses molaires est divisée par deux lors du procédé thermique et la dispersité augmente faiblement (Figure IV. 20). Ce résultat prouve que l'alcoxyamine est bien située au milieu des chaînes polymères et donc que le procédé d'ESCP a fonctionné comme attendu.

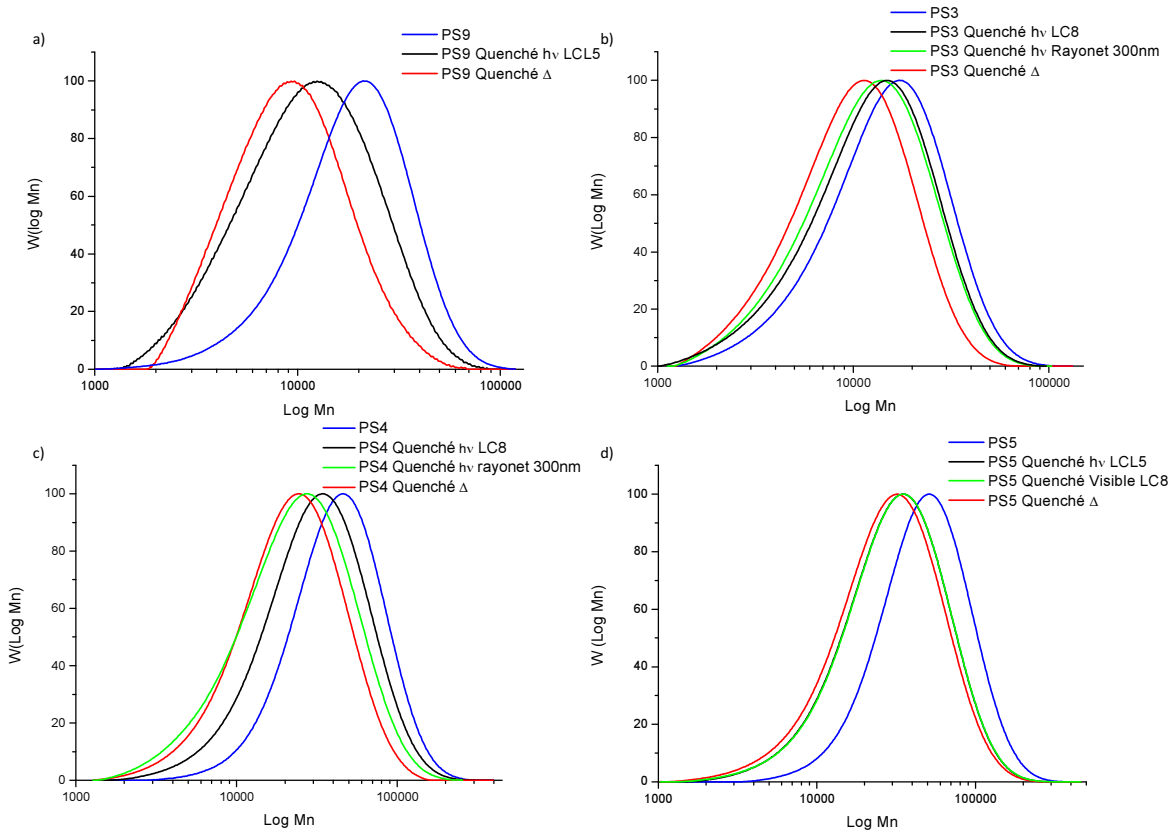


Figure IV. 20. Distribution des masses molaires des Polystyrènes formés par ESCP avant et après dissociation des chaînes thermiquement et photochimiquement.

a) Dissociation du PS9 (— Polymère avant quenching, Mn = 15000 g.mol^{-1} et Đ = 1.47/ — dissociation à 125°C, Mn = 7500 g.mol^{-1} et Đ = 1.62 / — dissociation ultra-violet à 365nm avec LC-L5, intensité = 9,2.10^{4} µW.cm^{2}, Mn = 8400 g.mol^{-1} et Đ = 1.59),

b) Dissociation du PS3 (— Polymère avant dissociation, Mn = 15000 g.mol^{-1} et Đ = 1.52/ — dissociation à 125°C, Mn = 7500 g.mol^{-1} et Đ = 1.56/ — dissociation ultra-violet avec LC8 UV, intensité = 1,0.10^{4} µW.cm^{2}, Mn = 9500 g.mol^{-1} et Đ = 1.64/ — dissociation rayonet à 300nm, intensité = 8,5.10^{3} µW.cm^{2}, Mn = 9200 g.mol^{-1} et Đ = 1.66),

c) Dissociation du PS4 (— Polymère avant dissociation, Mn = 32000 g.mol^{-1} et Đ = 1.53/ — dissociation à 125°C, Mn = 16000 g.mol^{-1} et Đ = 1.72/ — dissociation ultra-violet avec LC8 UV intensité = 1,0.10^{4} µW.cm^{2}, Mn = 22000 g.mol^{-1} et Đ = / — dissociation rayonet à 300nm, intensité = 8,5.10^{3} µW.cm^{2} , Mn = 16000 g.mol^{-1} et Đ = 1.92),

d) Dissociation du PS5 (— Polymère avant dissociation, Mn = 37000 g.mol^{-1} et Đ = 1.56 / — dissociation à 125°C, Mn = 19000 g.mol^{-1} et Đ = 1.74/ — dissociation ultra-violet avec LCL5 à 365 nm, intensité = 9,2.10^{4} µW.cm^{2}, Mn = 22000 g.mol^{-1} et Đ = 1.82/ — dissociation avec LC8 Visible, intensité = 7,0.10^{5} µW.cm^{2} , Mn = 22000 g.mol^{-1} et Đ =1.74)

A la suite d'une irradiation à l'aide de la source Rayonet à 300 nm, excepté pour l'échantillon **PS4**, nous ne constatons aucune masse molaire divisée par deux pour **PS3**. Les masses molaires obtenues sont cependant proches de celles attendues avec une différence de 2000 $g.mol^{-1}$ pour **PS3.**

Pour **PS5**, nous avons tenté une dissociation photochimique sous irradiation de la lumière visible car le polystyrène **PS5** absorbe à des longueurs d'ondes dans le domaine du visible. La masse molaire obtenue n'est pas divisée par deux mais se situe proche de la valeur théorique attendue. Nous constatons une différence de masse molaire de 3000 $g.mol^{-1}$ entre la dissociation désirée et celle que l'on obtient photochimiquement.

L'ensemble des données que nous avons obtenues au cours de ces expériences conduites en mode thermique et photochimique est rassemblé dans le tableau IV. 5.

Source	Thermique $g.mol^{-1}$	LC8 UV $g.mol^{-1}$	Rayonet 300 nm $g.mol^{-1}$	LC-L5 $g.mol^{-1}$	Attendue $g.mol^{-1}$
PS					
PS9	7500	X	X	8400	7500
PS3	7500	9500	9200	X	7500
PS4	16000	22000	16000	X	16000
PS5	19000	X	X	22000	18500

Tableau IV. 5. Valeurs des masses molaires obtenues après dissociation sous mode thermique et photochimique

D'après l'analyse des données de ce tableau, nous remarquons que le type de source lumineuse influence le mode de décomposition photochimique des macroalcoxyamines. Par exemple dans le cas du **PS4**, nous obtenons une masse molaire de 16000 $g.mol^{-1}$ avec la Rayonet tandis que sous irradiation de la lampe LC8 UV, nous obtenons une masse molaire de 22000 $g.mol^{-1}$. Par rapport à une expérience conduite en mode thermique, l'utilisation d'une source lumineuse pourrait engendrer une vitesse de décomposition homolytique plus rapide et donc une production de radicaux à un temps donné plus importante.

Dans ces conditions, nous pouvons supposer que la réaction de recombinaison des macroradicaux devient prépondérante par rapport l'arrachement de l'hydrogène sur l'hydrure de tributylétain.

Pour éviter ces réactions secondaires, il est nécessaire d'augmenter la constante de vitesse d'arrachement de l'hydrogène qui est de l'ordre de 10^4 $L.mol^{-1}s^{-1}$ pour l'hydrure de tributylétain. Les donneurs d'hydrogène dérivés de thiols tels que le C_6H_5SH possédant une constante de vitesse d'arrachement de l'ordre de 10^5 $L.mol^{-1}s^{-1}$ [24] donc 10 fois supérieure pourraient représenter une alternative intéressante à l'utilisation de l'hydrure de tributylétain.

En conclusion de cette étude, la dissociation en mode thermique prouve formellement que l'alcoxyamine est bien située au milieu des chaînes de polymère. Cependant, les mêmes résultats ne sont pas obtenus sous irradiation, expliqués par une vitesse de décomposition trop rapide.

VI. SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS PAR NMP2

Après avoir montré par RPE que les macroalcoxyamines préparées par ESCP pouvaient se dissocier de manière homolytique par voie photochimique et prouvé que la fonction alcoxyamine se situe bien au milieux des chaînes, nous avons souhaité savoir si les polystyrènes formés par ESCP pourraient réamorcer une polymérisation sous irradiation et ainsi formé des copolymères à blocs.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons étudié l'amorçage de l'acrylate de *n*-butyle à partir des polystyrènes préparés par ESCP en solution dans le toluène avec un ratio polystyrène/monomère de 1 : 2000.

Aucun test de reprise n'a été effectué à partir de la macroalcoxyamine **PS9** à base de benzophénone car les résultats obtenus lors des expériences de réactivité par RPE ont révélé une photodissociation non sélective de la liaison NO-C.

VI. 1. REAMORÇAGE DU POLYSTYRENE **PS3**

Les essais de réamorçage ont été réalisés à partir de **PS3** en utilisant trois sources lumineuses différentes. Pour chaque cas, on note par GPC une augmentation des masses molaires indiquant un réamorçage efficace. Il faut toutefois préciser que selon les systèmes d'irradiation utilisés, les résultats sont sensiblement différents. Avec la rayonet à 300 nm (intensité = $8{,}5.10^3$ $\mu W.cm^2$), nous observons la formation de hautes masses molaires et peu de **PS3** de départ.

Avec la rayonet à 360 nm (intensité = $5{,}1.10^3$ $\mu W.cm^2$), l'amorçage est moins efficace. En effet, il reste une forte population correspondant à des chaînes de polystyrène non amorcées même si on peut observer la formation d'un copolymère avec des distributions de masses molaires très élevées. A même conversion entre un rayonnement à 300 nm (15% de conversion) et un rayonnement à 360 nm (13% de conversion), il apparaît que l'amorçage est monomodal pour un rayonnement à 300 nm et bimodal à 360 nm.

Ce résultat pourrait être attribué à un manque d'adéquation entre le spectre d'émission de la lampe et le spectre d'absorption (cf chapitre V, figure V. 3) du chromophore naphtalène. En effet le naphtalène absorbe très peu à 360 nm (cf spectre UV du **PS3**, figure IV. 18).

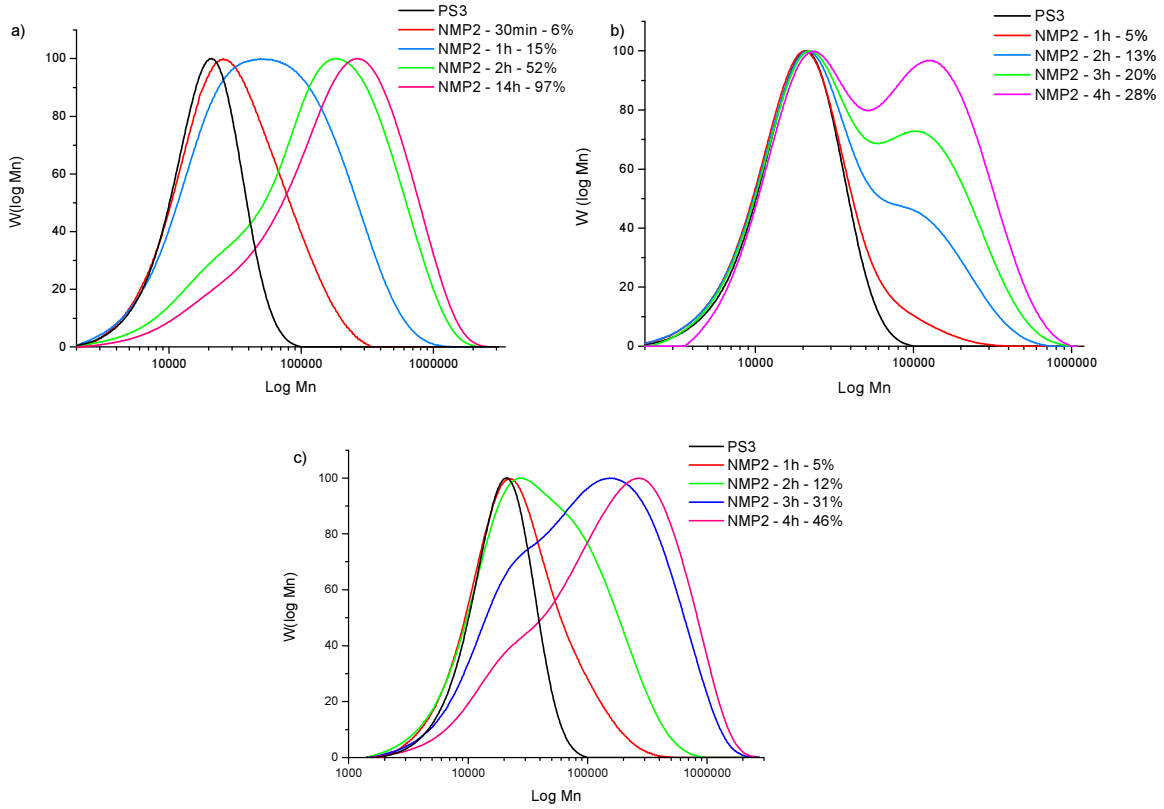


Figure IV. 21. Distribution des masses molaires après réamorçage des chaînes polystyrènes PS3 sous des conditions de NMP2 de l'acrylate de *n*-butyle sous irradiation a) Rayonet à 300 nm, intensité = 8,5.10^3 µW.cm^2, b) Rayonet à 360 nm, intensité = 5,1.10^3 µW.cm^{2}et c) LC8 UV, intensité = 1,0.10^4 µW.cm^2

Lorsque la source lumineuse est la lampe Hamamatsu LC8 UV émettant entre 200 et 400 nm (intensité = 1,0.10^4 µW.cm^2), l'amorçage est plus efficace comparé à celui réalisé avec la rayonet à 360 nm. Ce résultat est probablement lié au fait que la macroalcoxyamine n'absorbe que très peu à la longueur d'onde d'émission de la rayonet à 360 nm. La distribution des masses molaires est très élevée avec des valeurs proches de 1000000 g.mol^{-1}. Toutefois, les chaînes de polystyrène **PS3** n'ont pas toutes réagi avec l'obtention par GPC d'une distribution bimodale.

VI. 2. REAMORÇAGE DU POLYSTYRENE **PS4**

Les expériences de NMP2 ont également été réalisées à partir du polystyrène **PS4** (Figure IV. 22). Lorsque la source lumineuse est la rayonet et quel que soit la longueur d'onde d'émission 360 nm (intensité = $5{,}1.10^3$ µW.cm^2) ou 300 nm (intensité = $8{,}5.10^3$ µW.cm^2), une distribution bimodale des masses molaires est constatée. Il reste de nombreuses chaînes de polystyrène n'ayant pas réagies ou étant mortes. Ce résultat suggère un problème d'efficacité de la macroalcoxyamine obtenue par ESCP.

Si l'on compare les résultats obtenus avec la rayonet et la lampe Hamamatsu LC8 UV (intensité = $1{,}0.10^4$ µW.cm^2), les distributions des masses molaires demeurent très proches et une distribution bimodale est aussi constatée.

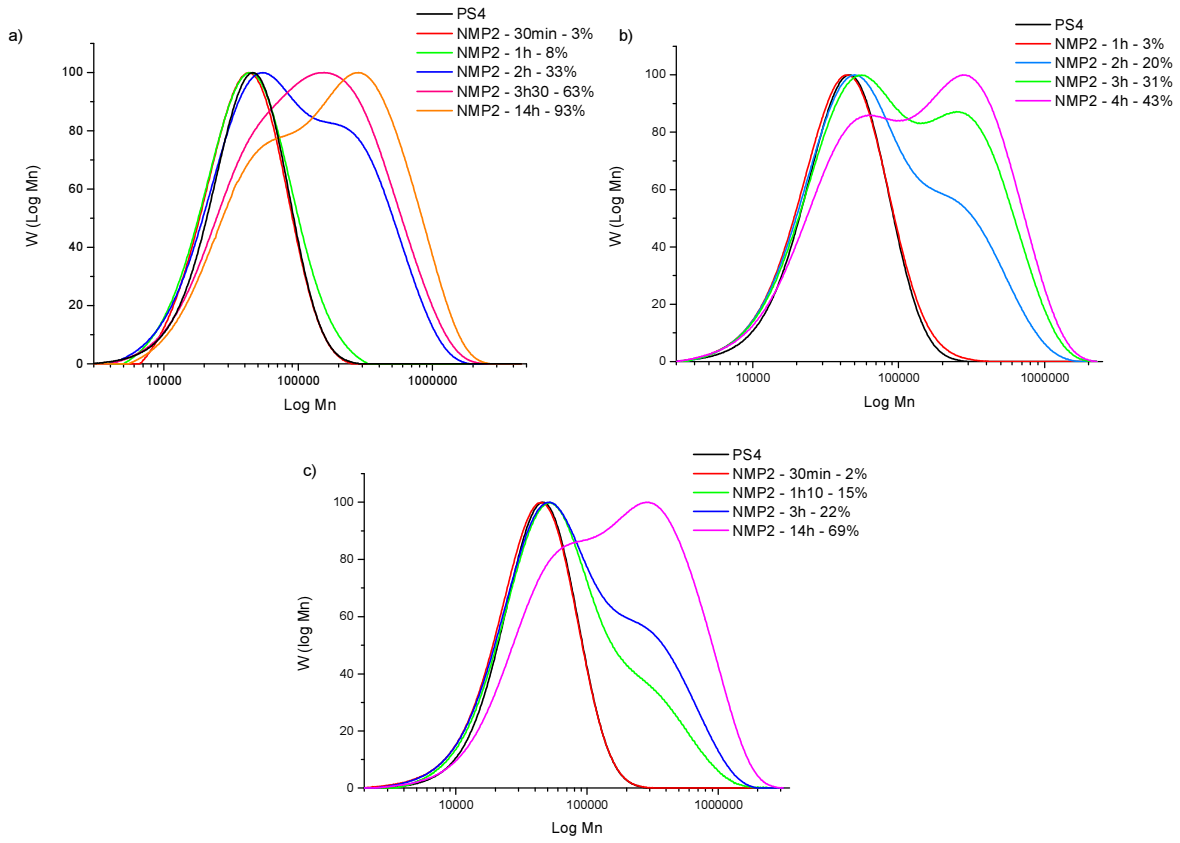


Figure IV. 22. Distribution des masses molaires après réamorçage des chaînes polystyrènes PS4 créées par ESCP portant le chromophore 1-naphthalène sous des conditions de NMP2 de l'acrylate de *n*-butyle sous irradiation a) Rayonet à 300 nm, intensité = $8{,}5.10^3$ µW.cm^2, b) Rayonet à 360 nm, intensité = $5{,}1.10^3$ µW.cm^{2}et c) LC8 UV, intensité = $1{,}0.10^4$ µW.cm^2

D'après les données de GPC, il semblerait que l'amorçage à partir de la macroalcoxyamine **PS4** (chromophore naphtalène en position 1) soit peu efficace avec l'obtention de distributions bimodales tandis que pour **PS3** (chromophore naphtalène en position 2) les distributions des masses molaires ont tendance à être monomodales suggérant la formation du copolymère à blocs attendus seulement (une plus grande majorité des chaînes polystyrène **PS4** ayant réagi).

VI. 3. REAMORÇAGE DU POLYSTYRENE **PS5**

Enfin, des expériences de NMP2 ont été menées à partir du polystyrène **PS5**. Il semble que l'amorçage avec **PS5** soit sensiblement identique à l'amorçage observé avec les autres macroalcoxyamines. Les distributions des masses molaires sont dans chaque cas bimodales (Figure IV. 23). Une distribution plus étroite est à noter lorsque la longueur d'ondes d'émission de la rayonet est centrée sur 360 nm (intensité = $5{,}1.10^3$ µW.cm^2).

En effet, lorsque le réamorçage NMP2 est effectué à la longueur d'ondes de 300 nm (intensité = $8{,}5.10^3$ µW.cm^2), il existe une grande quantité de polystyrène n'ayant pas réagi. Comme dans les cas de réamorçage avec **PS3** et **PS4**, nous constatons également un problème lors de l'expérience de réamorçage.

Lorsque la lampe Hamamatsu LC-L5 à 365 nm (intensité = $9{,}2.10^4$ µW.cm^2) est utilisée, une distribution bimodale est aussi constatée. L'amorçage de la macroalcoxyamine est peu efficace et il reste une quantité importante de polystyrène **PS5** n'ayant pas été réamorcée.

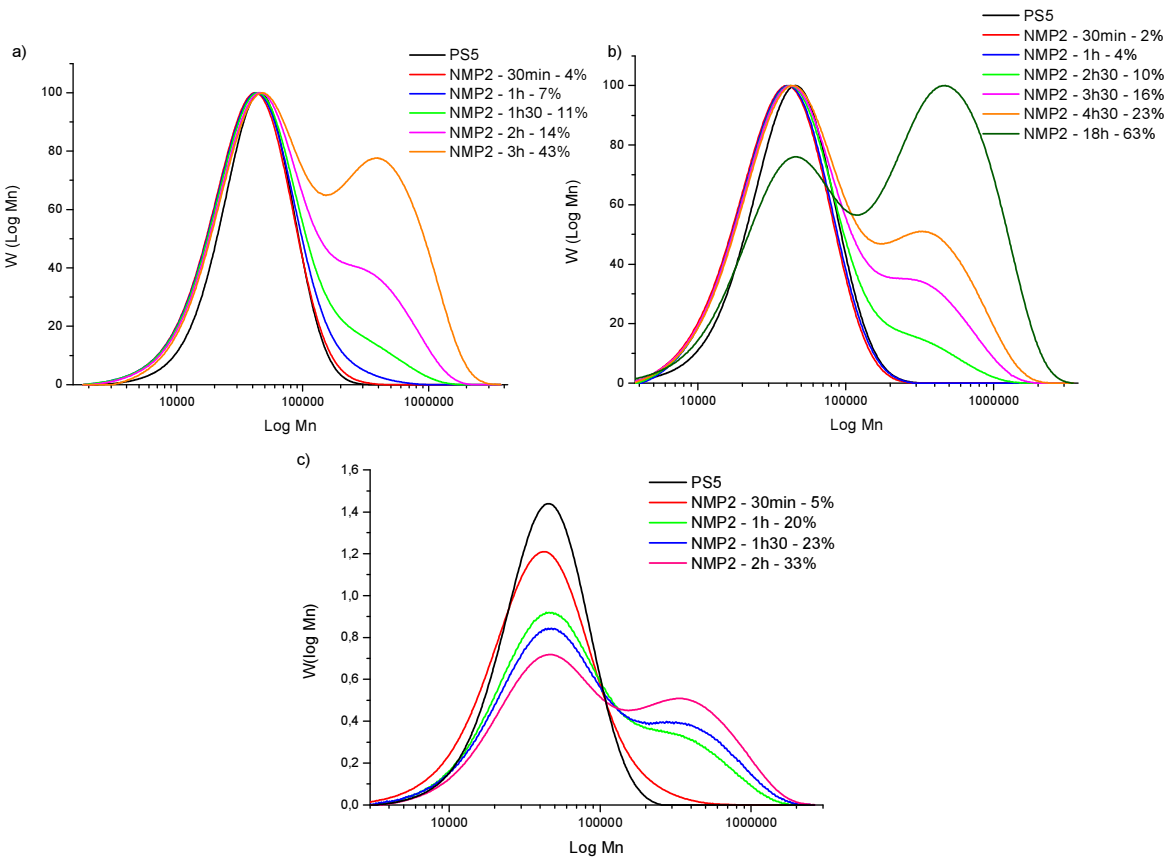


Figure IV. 23. Distribution des masses molaires après réamorçage des chaînes polystyrènes PS5 créées par ESCP portant le chromophore 1-pyrène sous des conditions de NMP2 de l'acrylate de *n*-butyle sous irradiation a) Rayonet à 300 nm, intensité = 8,5.10^3 µW.cm^2, b) Rayonet à 360 nm, intensité = 5,1.10^3 µW.cm^2 et c) LC-L5 UV 365 nm, intensité = 9,2.10^4 µW.cm^2

Sachant que le polystyrène **PS5** absorbe dans le domaine du visible (jusqu'à 450 nm), nous avons effectué une expérience de réamorçage NMP2 sous irradiation de la lumière visible. L'analyse par GPC de l'échantillon obtenu montre un déplacement vers les hautes masses molaires suggérant la formation d'un copolymère. Toutefois, cette distribution présente un amorçage peu efficace. En effet, la distribution est bimodale et du polystyrène **PS5** résiduel est encore présent en fin de réaction (Figure IV. 24).

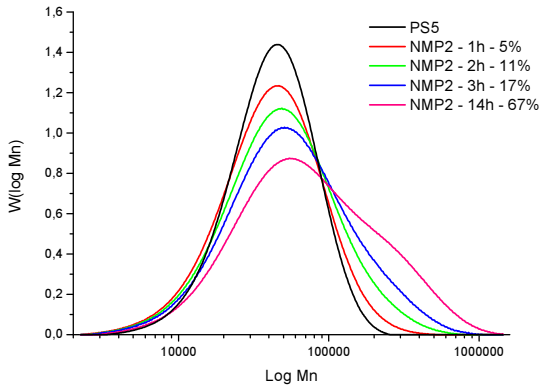


Figure IV. 24. Distribution des masses molaires après réamorçage des chaînes polystyrènes PS5 créées par ESCP portant le chromophore 1-pyrène sous des conditions de NMP2 de l'acrylate de *n*-butyle sous irradiation LC8 d'Hamamatsu dans le domaine du Visible (intensité = 7,0.10^5 µW.cm^2)

VI. 4. REAMORÇAGE DANS UN MICROREACTEUR

Dans la plupart des cas de synthèse de copolymères à blocs présentés précédemment, nous avons constaté un problème au niveau de l'amorçage caractérisé par l'obtention d'une distribution bimodale. Nous pensons que ce résultat pourrait s'expliquer par la faible stabilité du macronitroxyde et un manque de sélectivité au niveau de la dissociation de la macroalcoxyamine ou encore à un problème de filtre interne. L'effet du filtre interne ne permet d'irradier que le milieu réactionnel au plus proche de la paroi de la cuve d'irradiation. Dans ce cas, l'irradiation ne parvient pas à l'ensemble du mélange réactionnel car celle-ci aura été absorbée par les molécules les plus proches du rayonnement.

Par exemple, si nous appliquons la loi de Beer Lambert pour le naphtalène (avec un coefficient d'extinction molaire de 5200 L.mol^{-1}.cm^{-1}) à la concentration à laquelle nous travaillons généralement, c'est-à-dire de l'ordre de 1,0.10^{-2} mol.L^{-1} et avec une transmittance de 0.1, 90 % du rayonnement lumineux ne sera efficace que sur une distance de 0.02 cm.

Afin de s'affranchir de ce phénomène, des travaux ont été effectués en collaboration avec l'équipe du Professeur Junkers de l'université d'Hasselt dans un microréacteur à 360 nm en irradiant de petits volumes (20 µL). Les résultats de l'équipe de Junkers sur **PS3**, **PS4** et **PS5** montrent également un problème lors de l'étape de réamorçage avec une faible évolution des masses molaires (Figure IV. 25).

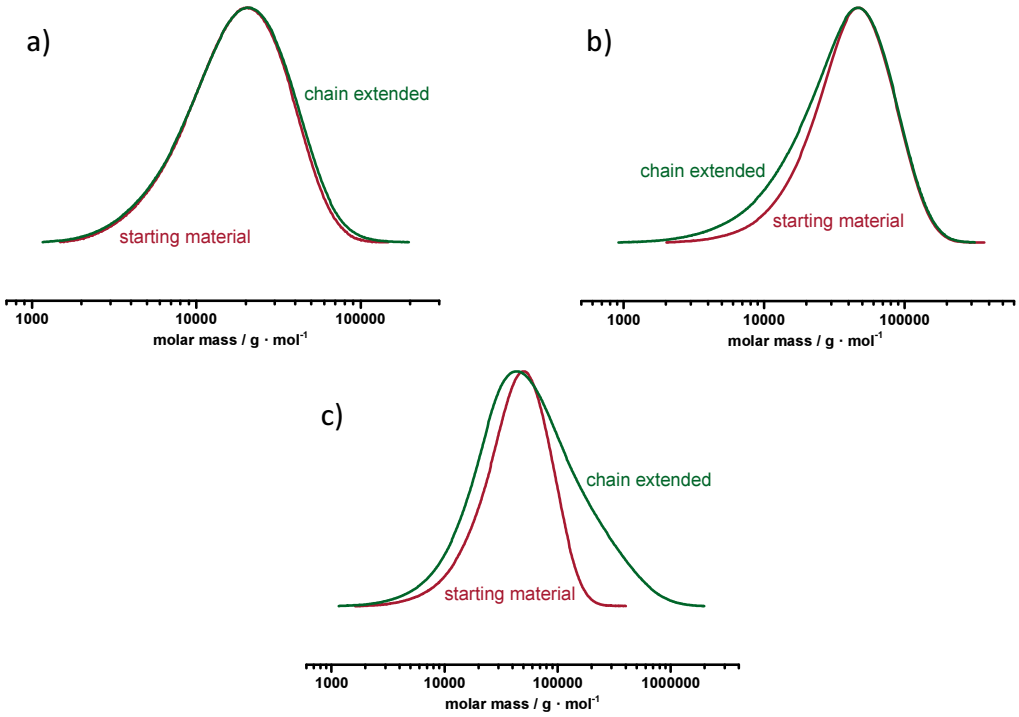


Figure IV. 25.Distribution des masses molaires après réamorçage des chaînes polystyrènes créées par ESCP sous des conditions de NMP2 avec l'acrylate de *n*-butyle à 360 nm dans un microréacteur a) avec PS3, b) avec PS4 et c) avec PS5

Par conséquent, on peut conclure que les phénomènes de filtre interne ne sont probablement pas responsables des problèmes de réamorçage que nous avons rencontrés.

VI. 5. COMPREHENSION DU REAMORÇAGE

Afin d'apporter une tentative d'explication sur la faible efficacité de réamorçage en mode photochimique, nous avons effectué une étude de réamorçage de l'acrylate de *n*-butyle à partir des **PS3**, **PS4**, **PS5**, **PS9** et **PS-PBN** par voie thermique (120°C) avec le ratios de polystyrène/d'acrylate de *n*-butyle (1 : 2000) dans le toluène.

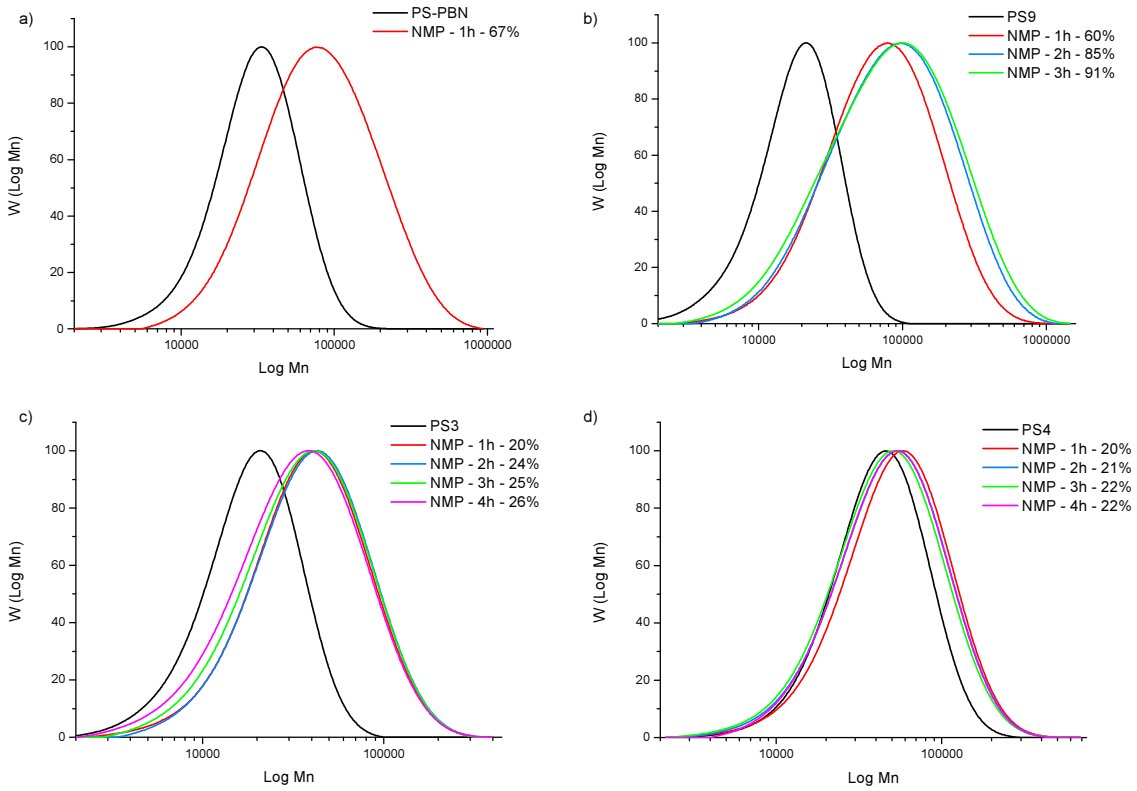


Figure IV. 26. Distribution des masses molaires après réamorçage des chaînes polystyrènes créées par ESCP a) PS-PBN, b) PS9, c) PS3 et d) PS4 avec l'acrylate de *n*-butyle à 120°C

D'après les analyses GPC (Figure IV. 26), les distributions des masses molaires obtenues pour les copolymères à blocs PS-*b*-PABu sont monomodales. Pour les polystyrènes **PS-PBN** et **PS9**, la réaction de réamorçage par NMP fonctionne efficacement et mène à des conversions au-delà de 90% après à peine 3h de chauffage. Lorsque les mêmes expériences ont été conduites sur les polystyrènes **PS3** et **PS4**, une stagnation de la conversion est constatée après 4h de chauffage proche de 25 % de conversion.

La même expérience a été menée sur le polystyrène **PS5** où aucune conversion n'a pu être observée et ce même après 54h de chauffage à 120°C.

Pour tenter d'expliquer ce comportement, une étude de la dissociation thermique de la macroalcoxyamine **PS5** a été réalisée à 90°C dans le *tert*-butylbenzène à $1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1}. Le résultat (Figure IV. 27) montre que le nitroxyde n'est pas stable à une température de 90°C, température inférieure à celle utilisée pour un réamorçage par NMP (110-120°C). La dissociation de la macroalcoxyamine **PS5** est rapide avec une constante de vitesse de dissociation k_d de $3{,}2.10^{-3}$ s^{-1} et donc un temps de demi-vie d'à peine 4 min à 90°C.

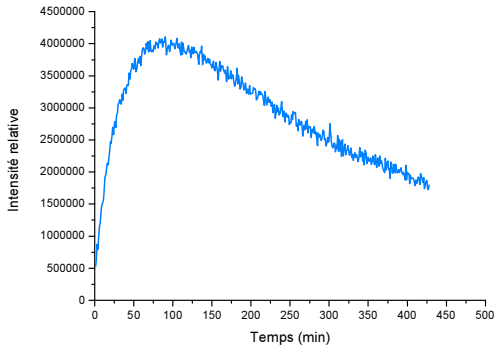


Figure IV. 27. Evolution de la dissociation du polystyrène PS5 à 90°C dans le *tert*-butylbenzène

Ainsi, nous pouvons supposer que pour **PS5** ainsi que pour **PS3** et **PS4** les problèmes de réamorçage sont la conséquence :

- d'une production très importante de radicaux dans un laps de temps très court.
- d'une instabilité du nitroxyde.

Ainsi, la combinaison de ces deux effets conduit à une proportion non négligeable de réactions de terminaison irréversibles par recombinaison des radicaux alkyles provoquant un arrêt précoce de la réaction de polymérisation (cas que l'on retrouve pour **PS3** et **PS4**)

VII. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié la possibilité de réaliser une réaction d'ESCP sous un mode d'activation photochimique. En particulier, nous avons validé que la constante de piégeage C_{SC} était dépendante de la position et de la structure du chromophore. Avec des valeurs de C_{SC} comprise entre 0.1 et 3, la réaction d'ESCP permet une synthèse des polymères avec une masse molaire indépendante de la conversion du monomère. Nous avons également montré que la fonction alcoxyamine se situe effectivement en milieu de chaîne. Toutefois la dissociation photochimique demeure moins efficace que la dissociation thermique ce qui montre que la dissociation photochimique des macroalcoxyamines n'est pas totalement sélective et conduit à des processus chimiques plus complexes comparés à ceux obtenus en mode thermique.

Les essais de réamorçage à partir des macroalcoxyamines photosensibles et une faible stabilité des macronitroxydes. Dans tous les cas qui ont été exposés, il sera nécessaire d'effectuer une déconvolution de chaque distribution pour déterminer les masses molaires ainsi que les dispersités des polymères d'acrylate de *n*-butyle formés.

Enfin, des réamorçages sous irradiation UV sur surface ont été effectués par l'équipe du Docteur Soppera de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) et se sont avérés prometteurs. Le polystyrène a été réamorcé par du HEA (hydroxyéthylacrylate) pendant 300 secondes sous UV (54 $mW.cm^{-2}$) avec un masque de 20 µm (Figure IV. 28).

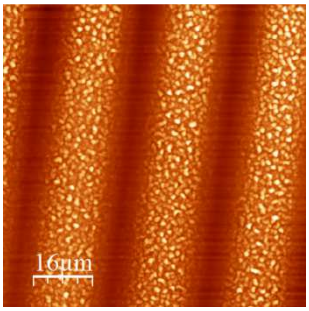


Figure IV. 28. Topographie du copolymère à blocs PS-PHEA

D'autres travaux ont montré l'efficacité d'un micro-réacteur de flow où de meilleurs résultats sont obtenus sous irradiation du fait que l'irradiation est directe et affecte tout le système. Des expériences de Flow sont menées actuellement par l'équipe du professeur Junkers pour approfondir l'effet de pénétration de la lumière dans tout le système et ainsi confirmer cette hypothèse.

VIII. BIBLIOGRAPHIE

[1] V. Sciannamea, R. Jérôme, and C. Detrembleur, “In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: Their understanding and optimization,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 3, pp. 1104–1126, 2008.

[2] E. H. H. Wong, T. Junkers, and C. Barner-kowollik, “Enhanced Spin Capturing Polymerization : An Efficient and Versatile Protocol for Controlling Molecular Weight Distributions,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, pp. 7273–7279, 2008.

[3] T. Junkers, E. H. H. Wong, M. H. Stenzel, and C. Barner-Kowollik, “Formation efficiency of ABA blockcopolymers via enhanced spin capturing polymerization (ESCP): Locating the alkoxyamine function,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 14, pp. 5027–5035, 2009.

[4] E. H. H. Wong, M. H. Stenzel, T. Junkers, and C. Barner-Kowollik, “The kinetics of enhanced spin capturing polymerization: Influence of the nitrone structure,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 47, no. 4, pp. 1098–1107, 2009.

[5] J. Chiefari and E. Rizzardo, *Control of Free-Radical Polymerization by Chain Transfer Methods (From Handbook of Radical Polymerization)*. 2003.

[6] H. R. Snyder, R. E. Allen, J. M. Stewart, and R. J. Dearborn, “The Mechanism of Modifier Action in the GR-S Polymerization,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, pp. 1422–1428, 1946.

[7] E. H. H. Wong, T. Junkers, and C. Barner-Kowollik, “Nitrones in synthetic polymer chemistry,” *Polym. Chem.*, vol. 2, pp. 1008–1017, 2011.

[8] S. Marque, “Influence of the nitroxide structure on the homolysis rate constant of alkoxyamines: a Taft-Ingold analysis.,” *J. Org. Chem.*, vol. 68, no. 20, pp. 7582–7590, 2003.

[9] R. Husmann, S. Wertz, C. G. Daniliuc, S. W. Schäfer, C. B. McArdle, and A. Studer, “UV-vis monitoring of radical polymerizations by spin trapping with chromophoric nitrones,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 3, pp. 993–1000, 2014.

[10] L. Zang, E. H. H. Wong, C. Barner-Kowollik, and T. Junkers, “Control of methyl methacrylate radical polymerization via Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP),” *Polymer (Guildf).*, vol. 51, pp. 3821–3825, 2010.

[11] C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, “New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations.,” *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 12, pp. 3661–3688, 2001.

[12] G. S. Ananchenko and H. Fischer, “Decomposition of Model Alkoxyamines in Simple and Polymerizing Systems.I.2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-N-oxyl-Based Compounds,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 39, pp. 3604–3621, 2001.

[13] Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Tordo, and D. Bertin, “Nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate using an SG1-based alkoxyamine: How the penultimate effect could lead to uncontrolled and unliving polymerization,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 207, no. 14, pp. 1278–1288, 2006.

[14] C. Dire, J. Belleney, J. Nicolas, D. Bertin, S. Magnet, and B. Charleux, “β-Hydrogen transfer from poly(methyl methacrylate) propagating radicals to the nitroxide SG1: Analysis of the chain-end and determination of the rate constant,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, no. 18, pp. 6333–6345, 2008.

[15] K. Ranieri, M. Conradi, P.-Y. Chavant, V. Blandin, C. Barner-Kowollik, and T. Junkers, “Enhanced Spin-capturing Polymerization and Radical Coupling Mediated by Cyclic Nitrones,” *Aust. J. Chem.*, vol. 65, no. 8, p. 1110, 2012.

[16] E. H. H. Wong, C. Boyer, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, and T. Junkers, “Spin capturing with nitrones: radical coupling reactions with concurrent introduction of mid-chain functionality.,” *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 1959–1961, 2010.

[17] E. H. H. Wong, M. H. Stenzel, T. Junkers, and C. Barner-Kowollik, “Spin capturing with ‘Clickable’ nitrones: Generation of miktoarmed star polymers,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 8, pp. 3785–3793, 2010.

[18] E. H. H. Wong, O. Altintas, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, and T. Junkers, “Nitrone-mediated radical coupling reactions: a new synthetic tool exemplified on dendrimer synthesis.,” *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 5491–5493, 2011.

[19] A. Daignault and E. L. Eliel, “2-Cyclohexyloxyethanol,” *Org. Synth.*, vol. 47, p. 37, 1967.

[20] M. L. Bouveault, “Modes de formation et de préparation des aldéhydes saturées de la série grasse,” *Bull. la Société Chim. Paris*, pp. 1306–1322, 1904.

[21] K. Matsuda, G. Ulrich, and H. Iwamura, “Design and synthesis of diphenyldiazomethanes possessing stable aminoxyl radicals: photolytic generation of quartet species and their reaction with C60,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 7, pp. 1581–1588, 1998.

[22] J. M. Conia, M. Pellet, A. Lechevallier, and F. Huet, “Wet silica gel; A convenient reagent for deacetalization,” *Synthesis (Stuttg).*, no. 1, pp. 63–65, 1978.

[23] M. Buback, R. G. Gilbert, K. F. O. Driscolie, G. T. Russello, and J. Schweerg, “Critically evaluated rate coefficients for free-radical Propagation rate coefficient for styrene,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 3280, no. 1995, pp. 3267–3280, 2006.

[24] M. Newcomb, “Competition Methods and Scales for Alkyl Radical Reaction Kinetics,” *Tetrahedron*, vol. 49, no. 6, pp. 1151–1176, 1993.

- Conclusion générale -

Les objectifs principaux de cette thèse consistaient à préparer de nouvelles alcoxyamines photosensibles pour un contrôle de la NMP2 et d'évaluer leur comportement sous irradiation. Dans un second temps, nous avons étudié certaines de ces alcoxyamines pour un contrôle en NMP2 et plus particulièrement, pour la conception de motifs structurés de polymères sur surface. Pour finir, nous avons exploré la possibilité d'effectuer une réaction d'ESCP par voie photochimique.

Le chapitre introductif sur la photopolymérisation radicalaire contrôlée permet d'illustrer l'engouement pour cette technique. A l'issue de cette étude, une attention particulière du procédé NMP2 a démontré l'intérêt de développer cette technique notamment par sa facilité de mise en œuvre ou encore la possibilité de préparer des microstructures définies.

Dans un premier temps, en se basant sur la structure très stable du nitroxyde TIPNO, nous avons introduit sur le carbone en α de la fonction aminoxyle un chromophore benzophénone, puis nous avons fait varier la structure du fragment alkyle libéré (styrène, acrylate ou encore héxyle) afin de mimer les bouts de chaînes de polymères. Une attention particulière a été ensuite apportée à l'étude de la dissociation de ces alcoxyamines pour évaluer leur efficacité ainsi que leur sélectivité sous irradiation. Nous avons constaté une dissociation non sélective des alcoxyamines. Grâce à l'identification des espèces secondaires formées, nous avons mis en évidence une réaction compétitive entre la rupture de la liaison N-COC et NO-C. Cette photoréactivité a été confirmée par l'étude théorique montrant que la BDE de la liaison en β du chromophore est faible et peut se dissocier facilement. Ces alcoxyamines ont montré un potentiel en NMP2 mais le contrôle était seulement partiel.

Par ailleurs, l'utilisation de ces composés a permis la préparation de motifs de surface et a conduit à des essais concluants d'écriture laser.

Dans un second temps, afin d'optimiser la sélectivité de dissociation des alcoxyamines, nous avons proposé des nitroxydes fonctionnalisés par des chromophores possédant un comportement photochimique différent comparé à celui de la benzophénone.

En particulier, nous avons choisi les chromophores naphtalène et pyrène. L'utilisation du naphtalène a permis d'améliorer significativement la sélectivité d'homolyse. Toutefois, la présence de sous-produits issus d'une rupture de la liaison C-NOC a également été mise en évidence.

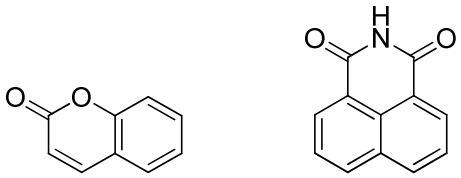
Pour améliorer la sélectivité, en accord avec les calculs de chimie théorique, nous avons introduit un espaceur de type CH_2 entre la fonction aminoxyle et le chromophore. Dans ce cas, la sélectivité de la dissociation des alcoxyamines a été effectivement améliorée atteignant même un rendement d'homolyse de l'alcoxyamine proche de 100 %. Malheureusement, le nitroxyde associé demeure peu stable sous irradiation. Des essais préliminaires de photopolymérisation ont été entrepris avec cette nouvelle structure et les résultats montrent seulement un contrôle partiel du procédé.

Enfin, nous avons exploré la possibilité d'effectuer une réaction d'ESCP sous activation photochimique. L'ESCP offre la possibilité de former facilement des macroalcoxyamines avec un contrôle des masses molaires par l'utilisation de nitrones, plus facile à obtenir comparées aux nitroxydes ou aux alcoxyamines. Le réamorçage par NMP2 de ces macroalcoxyamines a été clairement démontré. Toutefois, il s'est avéré modérément efficace avec des distributions élevées et des masses molaires bimodales ont été obtenues. Enfin, la versatilité de cette technique a été établie par de la microstructuration de surface.

Ainsi ce travail de thèse constitue une première approche de la compréhension des paramètres clés qui régissent une dissociation sélective d'une alcoxyamine photosensible sous irradiation. Comme pour le procédé de NMP thermique, la structure chimique du nitroxyde et de ses alcoxyamines représente des paramètres clés. Nous avons également mis en évidence le rôle joué par le chromophore ainsi que le système d'irradiation utilisé pour effectuer la polymérisation.

Il ressort de ce travail que pour réaliser une photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, il est fondamental de mettre au point des alcoxyamines qui se dissocient de manière sélective. De plus, le nitroxyde doit présenter une stabilité suffisante sous irradiation pour assurer un contrôle.

Dans la continuité de ce travail et afin de rendre les alcoxyamines plus efficaces, il serait intéressant de les fonctionnaliser par d'autres chromophores. La possibilité qu'offrent les alcoxyamines à base de chromophore pyrène de réaliser une polymérisation NMP2 sous irradiation visible ouvre de nouvelles perspectives de recherche. La synthèse d'alcoxyamines à base de dérivés de la coumarine ou encore de naphtalimide pourrait permettre d'assurer un contrôle de la polymérisation sous lumière visible.



Coumarine Naphtalimide

Figure. 1. Structure chimique de la courmarine et du naphtalimide

Par ailleurs, il serait intéressant de consacrer un effort important à l'utilisation de l'approche NMP2 pour le contrôle de monomère non activés tels que l'acétate de vinyle ou l'éthylène qui reste un défi pour la NMP à ce jour. En effet, la possibilité de décomposer des alcoxyamines de type héxyle constitue un résultat remarquable et très encourageant pour mener à bien ce type de polymérisation.

Chapitre V

Partie expérimentale

Sommaire

I. Analytical measurements 234
II. Synthesis 240
II. 1. related to chapter II 240
II. 1. 1. Chromophore benzophenone in position 4 240
II. 1. 2. Chromophore benzophénone in position 3 249
II. 2. Related to chapter III 255
II. 2. 1. Chromophore naphthalene in position 2 255
II. 2. 2. Chromophore naphthalene in position 1 260
II. 2. 3. Chromophore pyrene in position 1 265
II. 2. 4. Chromophore naphthalene in position 2 with a CH_2 spacer 270
II. 3. Related to chapter IV 276
III. Polymerization 277
III. 1. Conversion 277
III. 2. Related to chapter II 278
III. 3. Related to chapter III 278
III. 4. Related to chapter IV 279
III. 4. 1. ESCP reaction at 60°C 279
III. 4. 2. Quenching reaction 280
III. 4. 3. NMP reaction 280
IV. Bibliographie 281

I. ANALYTICAL MEASUREMENTS

- NMR

^{1}H NMR and ^{13}C experiments were performed on a Bruker Avance DPX 300 spectrometer (300 MHz) or a Bruker Avance DPX 400 spectrometer (400 MHz) or a Bruker Avance III 600 spectrometer (600 MHz). Chemical shifts are given in ppm and trimethylsilane (TMS) is used as an internal reference. Experiments were performed in deuterated chloroform ($CDCl_3$) + 0.03 % TMS. Multiplicity is indicated by one or more of the following: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet), dd (doublet of doublet), dt (doublet of triplet), dm (doublet of multiplet), st (sextuplet). Coupling constants (J) were reported in Hertz (Hz).

- HR-MS

High resolution MS experiments were performed using a QStar Elite mass spectrometer (Applied Biosystems SCIEX, Concord, ON, Canada) equipped with an electrospray ionization source operated in the positive mode. Capillary voltage was set at +5500 V and cone voltage at +50 V. In this hybrid instrument, ions were measured using an orthogonal acceleration time-of-flight (oa-TOF) mass analyzer. Accurate mass measurements were performed using two reference ions from a poly(ethylene glycol) internal standard. Air was used as the nebulizing gas (10 psi) while nitrogen was used as the curtain gas (20 psi). Instrument control and data acquisition are provided by Applied Biosystems. Sample solutions were introduced in the ionization source at a 5 $\mu L.min^{-1}$ flow rate using a syringe pump.

- Uv-vis spectroscopy

UV-Vis spectra were performed on a Varian Cary 50 UV-Vis spectrophotometer at the concentration of $1,0.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ in cyclohexane (HPLC grade).

- Size Exclusion Chromatography (SEC)

The size exclusion chromatography analyses were performed by using an EcoSEC system from TOSOH equipped with a differential refractometer detector. THF was used as an eluent with 0.25 % toluene as a flow marker at a flow rate of 0.3 mL.min^{-1} after filtration on Alltech PTFE membranes with a porosity of 0.2 µm. Column oven was kept at 40°C. Injection volume was 20 µL. One ResiPore Pre-column (50 mm, 4.6 mm) and two ResiPore columns (250 mm, 4.9 mm) from Polymer Laboratories were used in series. The system was calibrated by using polystyrene standards (Agilent) in the range 100-400000 g.mol^{-1}.

- EPR

Electron spin resonance experiments were performed on a Bruker EMX 300 spectrometer and *tert*-butylbenzene and benzene were used as solvent at the concentration of 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}, 1,010^{-3} mol.L^{-1} or 1,0.10^{-4} mol.L^{-1}. Experiments were performed in a glass NMR tube (0.6 mL). O_2 was used as a radical scavenger. Spectra were recorded on Win EPR software and simulations were performed on PEST WinSim software.

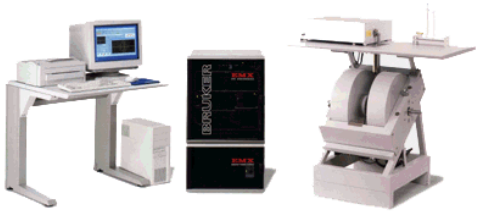


Figure V. 1. Bruker EMX 300

k_d measurements

The k_d measurements were performed at 90°C under air at the concentration of 1,0.10^{-4} mol.L^{-1} in *tert*-butylbenzene. $E_{a,d}$ of alkyxyamines were calculated from k_d as k_d = A exp(-$E_{a,d}$/RT) with A = 2,4.10^{14} s^{-1} [1].

- Micro-analyse

Elemental analyses were performed at Service de Microanalyse, ICSN-CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette, France.

- HPLC

The HPLC analyses were performed by using a WATERs Alliance 2695 equipped with a WATERS 2998 photodiode array detector. Acetonitrile/Water (9:1) was used as a dilution solvent and $5{,}0.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ of anisole as a flow marker at a flow rate of 0.7 $mL.min^{-1}$ after filtration on Alltech PTFE membranes with a porosity of 0.2 µm. Column oven was kept at 40°C. Injection volume was 20 µL. A EC 250/4.6 Nucleosil 100-3 C8HD column was used. Experiments were performed using ratio (Figure V. 2) of acetonitrile (+0.1% of TFA and 10% of water) and water (+0.1% of TFA) as mobile phase. TFA was used as a counterion. Spectrums were recorded at 280 nm.

Temps (min)	% Acetonitrile	% Water
0	30	70
3	30	70
23	50	50
33	100	0
63	100	0
70	30	70
78	30	70

Tableau V. 1. Gradient of Acetonitrile and Water for a HPLC separation

- Lamp

Different lamps were used to perform irradiation under UV or Visible light.

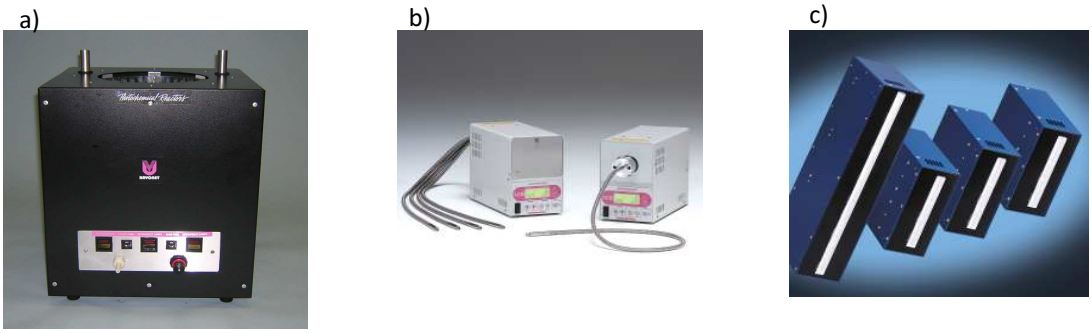


Figure V. 2. a) Rayonet, b) LC8 Lightingcure L9566-01A (UV) and LC8 Lightingcure L9566-03 (Visible), c) Lightingcure LC-L5 (LED)

Rayonet

Model RPR-200 is a compact 41 cm high, 37 cm^2 square. Reactor chamber is 41 cm deep, 25 cm in diameter, light source arc length 23 cm and operating temperature is 40°C. Irradiations were performed at 300 nm with an intensity of $8,2.10^3$ $\mu W.cm^2$ and at 360 nm with an intensity of $5,1.10^3$ $\mu W.cm^2$.

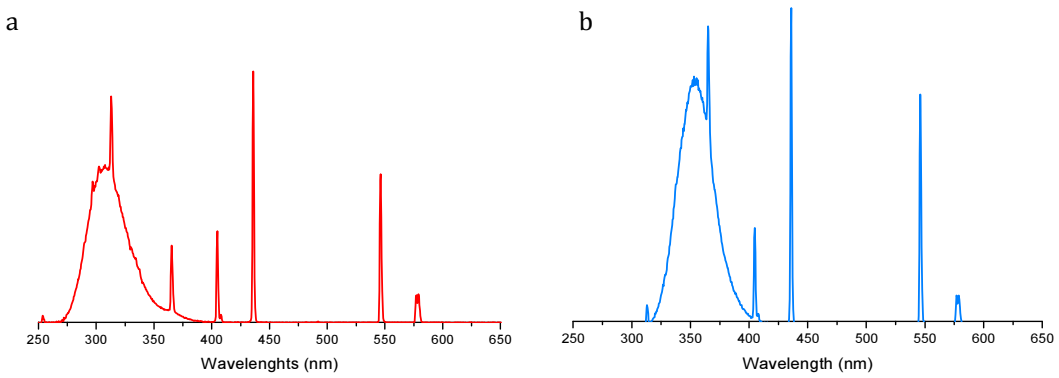


Figure V. 3. a) Emission spectrum of Rayonet at 300 nm, b) Emission spectrum of Rayonet at 360 nm

Lightingcure (LC8-01A)

Lightingcure (LC8-01A) is a UV lamp (LC8 UV) with a large wavelength (Figure V. 5) performed by Hamamatsu. Irradiations at 365 nm were performed by adding a filter A9616-07 (Figure V. 4). Irradiations were performed with an intensity of $1{,}2.10^3$ µW.cm^2, $1{,}0.10^4$ µW.cm^2 or $3{,}6.10^4$ µW.cm^2.

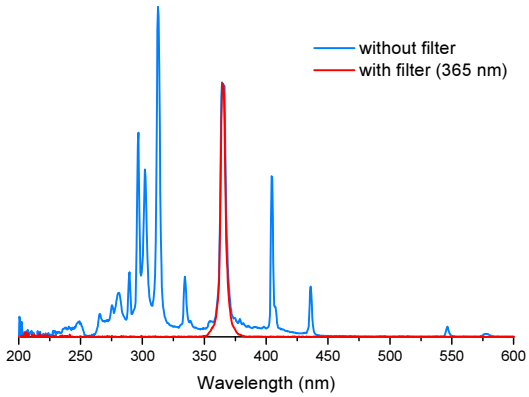


Figure V. 4. Emission spectrum of LC8 Lightingcure L9566-01A (UV)

Lightingcure (LC8-03)

Lightingcure (LC8-03) is a lamp (LC8 Vis) with a large wavelength (Figure V. 5) in visible performed by Hamamatsu. Irradiations were performed with an intensity of $7{,}0.10^5$ µW.cm^2.

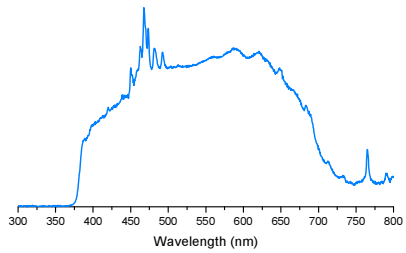


Figure V. 5. Emission spectrum of LC8 Lightingcure L9566-03 (Visible)

LC-L5

Lightingcure LC-L5 is a UV-LED lamp emitted at 365 nm (Figure V. 6) performed by Hamamatsu. Irradiations were performed with an intensity of $9{,}2.10^4$ µW.cm^2.

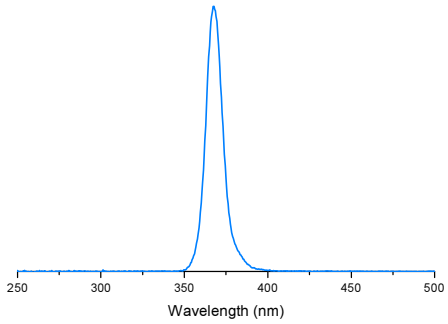


Figure V. 6. Emission spectrum of Lightingcure LC-L5 (LED)

Power lamp measurement

Absorbance, irradiance and emission spectrum of the lamps were measured with a Ocean Optics USB 2000+ spectrometer. Values were recorded with Spectrasuite software.

II. SYNTHESIS

II. 1. RELATED TO CHAPTER II

II. 1. 1. CHROMOPHORE BENZOPHENONE IN POSITION 4

- Synthesis of *N*-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(4-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)nitroxide **NO1**

1a was synthesized as reported by Weinberger and Wagenknecht [2]. **N1** was synthesized as reported by Hawker and coworkers [3].

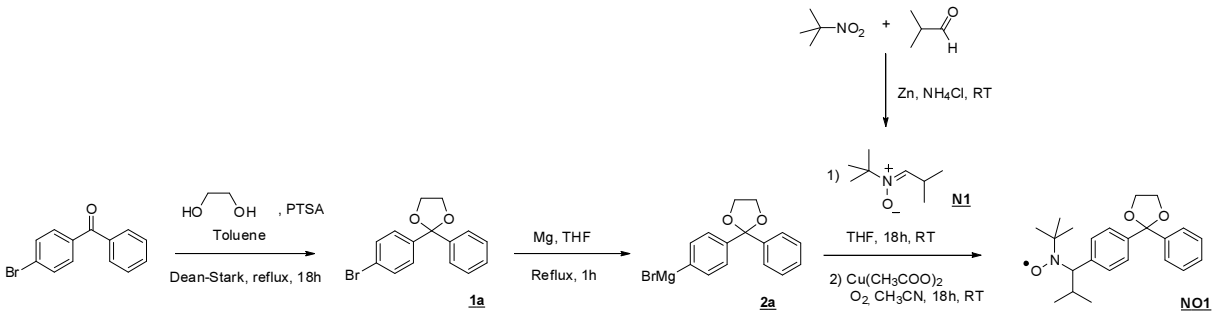


Figure V. 7. Synthesis of NO1

Under inert atmosphere, a solution of **1a** (10 g, 32.8 mmol) in dry THF (75mL) was added dropwise to dry magnesium turnings (0.9 g, 37.0 mmol) during 1h at 60°C. Small amount of 1,2-dibromoethane (50 µL) was added to initiate the reaction. Mixture was then refluxed for 1h. After completion, the mixture was cooled and added, under inert atmosphere, to a solution of **N1** (4.7 g, 32.8 mmol) in dry THF (75 mL) at 0°C. The resulting mixture was heat at 60°C for 1h and then stirred 18 h at room temperature. Saturated aqueous solution of NH_4Cl (60 ml) was added. After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with Et_2O (3 X 60 mL). Combined organic phases were washed with brine (60 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$. After filtration and concentration under vacuum, the oily residue was dissolved in CH_3CN (150 mL) and O_2 was bubbled into the solution for 18h in the presence of catalytic amount of copper diacetate. Mixture was filtered off over silica gel, which was rinsed with CH_2Cl_2 (2 X 30 mL). Concentration under vacuum, give an oily orange residue that was recrystallized in MeOH. **NO1** (5.5 g, 47%) was obtained as an orange/red crystal.

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 368.2226; Found: 368.2226

EPR: a_N = 14.56, a_H = 2.49, g = 2.0059

Anal Calcd for $C_{24}H_{26}NO_3^{\bullet}$: C, 74.97; H, 8.21; N, 3.80; O, 13.03. Found: C, 74.70; H, 8.11; N, 3.62; O, 12.71

- Synthesis of alkoxyamine **ALC9**

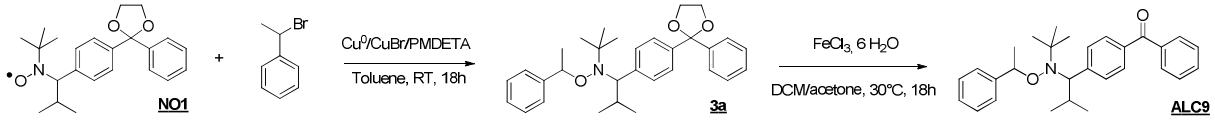


Figure V. 8. Synthesis of ALC9

Synthesis of *N*-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(4-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)-O-(1-phenylethyl)hydroxylamine (**3a**)

A deoxygenated solution of **NO1** (1.5 g, 4.07 mmol), (1-bromoethyl)benzene (6.1 mmol, 0.824 mL) in toluene (5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.88 g, 6.1 mmol), copper (0.39 g, 6.1 mmol) and PMDETA (2.55 mL, 12.2 mmol) in toluene (5 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **3a** (1.48 g, 77%) was obtained as an uncolored oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300MHz): 7.54-7.19 (m, $H_{arom,}$ dia_1 and dia_2), 4.88 (q, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2 ,C**H**CH_3), 4.86 (q, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2 ,C**H**CH_3), 4.11-4.01 (m, dia_1 and dia_2 ,O**C**$\mathbf{H_2}$**C**$\mathbf{H_2}$O), 3.39 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2 ,NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.26 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2 ,NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.35-2.22 (m, dia_1 or dia_2 ,C**H**$(CH_3)_2$), 1.59 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2 ,CHC$\mathbf{H_3}$), 1.52 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2 , CHC$\mathbf{H_3}$), 1.33-1.23 (m, dia_1 or dia_2 ,C**H**$(CH_3)_2$), 1.28 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2 , (C$\mathbf{H_3}$)$_2$), 1.03 (s, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_3$), 0.88 (d, J = 6.3 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_2$), 0.74 (s, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_3$), 0.50 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_2$), 0.16 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 148.4 (C_{arom}), 147.9 (C_{arom}), 138.0 (C_{arom}), 135.6 (C_{arom}), 135.4 (C_{arom}), 132.1 (C_{arom}), 132.0 (C_{arom}), 130.8 (C_{arom}), 130.0 (C_{arom}), 129.4 (C_{arom}), 129.2 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 127.0 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 109.6 (O**C**O), 83.5 (**C**HCH_3), 83.1 (**C**HCH_3), 71.9 (N**C**$HCH(CH_3)_2$), 71.8 (N**C**$HCH(CH_3)_2$), 64.9 (O**C**H_2**C**H_2O), 64.8

(O**C**H_2**C**H_2O), 60.5 (**C**$(CH_3)_3$), 60.4 (**C**$(CH_3)_3$), 32.0 (**C**H$(CH_3)_2$), 31.5 (**C**H$(CH_3)_2$), 28.4 ((**C**$H_3)_3$), 28.3 ((**C**$H_3)_3$), 24.6 (CH**C**H_3), 23.1 (CH**C**H_3), 22.1 ((**C**$H_3)_2$), 22.0 ((**C**$H_3)_2$), 21.2 ((**C**$H_3)_2$), 21.1 ((**C**$H_3)_2$)

HRMS (ESI): Calcd. for [M+H]+ : 474.3008; Found: 474.3003

Synthesis of *N*-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(4-benzoyl phenyl)propyl)-O-(1-phenylethyl) hydroxylamine **ALC9**

To a solution of **3a** (1.32 g, 2.8 mmol) in DCM/acetone 140 mL (1:1), $FeCl_3$,$6H_2O$ (3.0 g, 11.2 mmol) was added and the mixture was stirred 18h at 30°C. Then the reaction mixture was quenched by a saturated solution of $NaHCO_3$ (40 mL). After mixing phases were separated and aqueous phase was extracted with DCM (3 X 40 mL). The combined organic phases were washed with brine (60 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Et_2O = 20:1.5). **ALC9** (1.13g, 95%) was obtained as a white powder.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.83-7.22 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.94 (q, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2 ,C**H**CH_3), 4.91 (q, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2 ,C**H**CH_3), 3.51 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.38 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.41-2.33 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.64 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.55 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.41-1.33 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$) 1.33 (d, J = 6.2 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**$)_2$), 1.07 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**$)_3$), 0.94 (d, J = 6.2 Hz dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**$)_2$), 0.80 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**$)_3$), 0.58 (d, J = 6.6 Hz , dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**$)_2$), 0.24 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**$)_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): 196.8 (**C**=O), 148.4 (C_{arom}), 147.9 (C_{arom}), 138.0 (C_{arom}), 135.6 (C_{arom}), 135.4 (C_{arom}), 132.1 (C_{arom}), 132.0 (C_{arom}), 130.8 (C_{arom}), 130.0 (C_{arom}), 129.4 (C_{arom}), 129.2 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 127.0 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 83.7 (**C**HCH_3), 83.1 (**C**HCH_3), 72.0 (N**C**$HCH(CH_3)_2$), 71.9 (N**C**$HCH(CH_3)_2$), 60.7 (**C**$(CH_3)_3$), 60.6 (**C**$(CH_3)_3$), 31.9 (**C**H$(CH_3)_2$), 31.5 (**C**H$(CH_3)_2$), 28.5 ((**C**$H_3)_3$), 28.3 ((**C**$H_3)_3$), 24.6 (CH**C**H_3), 23.0 (CH**C**H_3), 22.1 ((**C**$H_3)_2$), 21.9 ((**C**$H_3)_2$), 21.1 ((**C**$H_3)_2$), 21.0 ((**C**$H_3)_2$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 429.2668; Found: 429.2668

- Synthesis of alkoxyamine **ALC11**

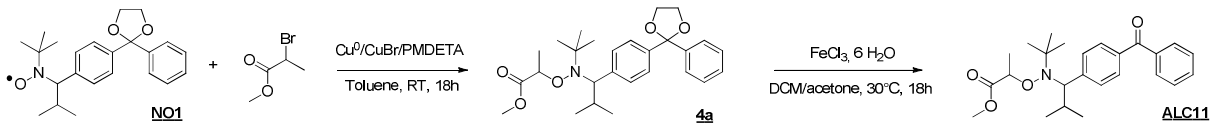


Figure V. 9. Synthesis of ALC11

Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(4-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)-O-(1-methoxylcarbonylethyl)hydroxylamine **4a**

A deoxygenated solution **NO1** (1.0 g, 2.7 mmol), methyl 2-bromopropionate (4.1 mmol, 0.45 mL) in toluene (5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.59 g, 4.1 mmol), copper (0.26 g, 4.1 mmol) and PMDETA (1.7 mL, 8.2 mmol) in toluene (5 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with diethyl oxide and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Et_2O = 20:1.5). **4a** (0.82 g, 67%) was obtained as an uncolored oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.54-7.29 (m, H_{arom}), 4.46 (q, J = 7.0 Hz, C**H**CH_3), 4.12-4.01 (m, OCH_2CH_2O), 3.75 (s, OCH_3), 3.30 (d, J = 10.6 Hz, C**H**$CH(CH_3)_2$), 1.95-1.87 (m, C**H**$(CH_3)_2$), 1.40 (d, J = 7.0 Hz, CHCH_3), 1.05 (d, J = 6.6 Hz, $(CH_3)_2$), 0.96 (s, $(CH_3)_3$), 0.42 (d, J = 6.4 Hz, $(CH_3)_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 175.1 (CH**C**=O), 142.1 (C_{arom}), 142.0 (C_{arom}), 130.6 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 126.4 (C_{arom}), 125.5 (C_{arom}), 109.6 (O**C**O), 81.3 (O**C**HCH_3), 71.6 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 64.8 (OCH_2CH_2O), 60.9 (**C**$(CH_3)_3$), 51.5 (OCH_3), 31.7 (**C**$H(CH_3)_2$), 28.0 ($(CH_3)_3$), 21.5 ($(CH_3)_2$), 21.3 ($(CH_3)_2$), 18.2 (CH**C**H_3)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 456.2745 ; Found: 456.2747

Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(4-benzoyl phenyl)propyl)-O-(1-methoxycarbonylethyl) hydroxylamine **ALC11**

To a solution of **4a** (0.70 g, 1.5 mmol) in DCM/acetone 80 mL (1:1), $FeCl_3$,$6H_2O$ (1.7 g, 6.1 mmol) was added and the mixture was stirred 18h at 30°C. Then the reaction mixture was quenched by saturated solution of $NaHCO_3$ (40 mL). After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with DCM (3 X 40 mL). The combined organic phases were washed with brine (40 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:EtOAc = 80:20). **ALC11** (0.52 g, 86%) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.81-7.45 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.57 (q, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH_3), 4.48 (q, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH_3), 3.77 (s, dia_1 or dia_2, OC**H$_3$**), 3.71 (s, dia_1 or dia_2, OC**H$_3$**), 3.49 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**$CH(CH_3)_2$), 3.41 (d, J = 10.7 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**$CH(CH_3)_2$), 2.25-2.12 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 2.07-1.95 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.57 (d, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.42 (d, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.26 (d, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 1.08 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 1.01 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.95 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.54 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 0.48 (d, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 196.8 (**C**=O), 196.7 (**C**=O), 175.2 (CH**C**=O), 175.0 (CH**C**=O), 147.4 (C_{arom}), 147.3 (C_{arom}), 138.0 (C_{arom}), 137.9 (C_{arom}), 135.8 (C_{arom}), 135.6 (C_{arom}), 132.2 (C_{arom}), 132.1 (C_{arom}), 130.0 (C_{arom}), 129.5 (C_{arom}), 129.4 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 81.4 (O**C**HCH_3), 81.3 (O**C**HCH_3), 72.2 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 71.7 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 61.2 (**C**$(CH_3)_3$), 60.5 (**C**$(CH_3)_3$), 51.6 (O**C**H_3), 51.6 (O**C**H_3), 31.9 (**C**$H(CH_3)_2$), 31.7 (**C**$H(CH_3)_2$), 28.0 ((**C**$H_3)_3$), 27.9 ((**C**$H_3)_3$), 21.7 (CH**C**H_3), 21.2 (CH**C**H_3), 21.1 ((**C**$H_3)_2$), 21.0 ((**C**$H_3)_2$), 18.8 ((**C**$H_3)_2$), 18.2 ((**C**$H_3)_2$).

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 412.2482 ; Found: 412.2485

- Synthesis of alkoxyamine **ALC13**

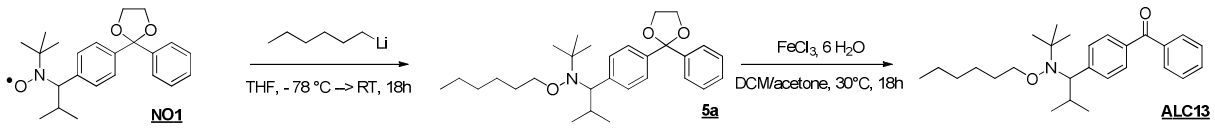


Figure V. 10. Synthesis of ALC13

Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*O*-hexyl-*N*-(2-methyl-1-(4-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)hydroxylamine **5a**

Under an inert atmosphere, hexyllithium (0.8 mL, 1.85 mmol, 2.3 M in hexane) was added dropwise at -78°C to a deoxygenated solution of **NO1** (1.5 g, 4.07 mmol), in dry THF (10 mL). After 24 h of stirring at room temperature, the mixture was quenched in water at 0°C. After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with Et_2O (3 X 40 mL). Combined organic phases were washed with brine (40 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Et_2O = 20:1.5). **5a** (0.573 g, 69%) was obtained as an uncolored oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.51-7.49 (m, H_{arom}), 7-32-7.27 (m, H_{arom}), 4.07-4.04 (m, OC**H**$_2$C**H**$_2$O), 3.95 (q, J = 6.8 Hz, OC**H**$_2$CH$_2$), 3.80 (q, J = 6.8 Hz, OC**H**$_2$CH$_2$), 3.33 (d, J = 10.6 Hz, NC**H**CH(CH$_3$)$_2$), 2.16-2.11 (m, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.59-1.53 (m, CH$_2$C**H**$_2$CH$_3$), 1.43-1.27 (m, C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$), 1.22 (d, J = 6.6 Hz, (C**H**$_3$)$_2$), 0.92-0.90 (m, CH$_2$C**H**$_3$), 0.89 (s, (C**H**$_3$)$_3$), 0.46 (d, J = 6.6 Hz, (C**H**$_3$)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 142.8 (C_{arom}), 142.1 (C_{arom}), 139.7 (C_{arom}), 130.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 126.4 (C_{arom}), 126.2 (C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 109.6 (O**C**O), 76.5 (O**C**H$_2$), 71.9 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 64.8 (O**C**H$_2$**C**H$_2$O), 60.1 (**C**(CH$_3$)$_3$), 31.9 (**C**H$_2$), 31.8 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 29.1 (**C**H$_2$), 27.7 ((**C**H$_3$)$_3$), 26.2 (**C**H$_2$), 22.6 (**C**H$_2$CH$_3$), 22.0 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.2 ((**C**H$_3$)$_2$), 14.1(CH$_2$**C**H$_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 454.3316 ; Found: 454.3317

Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(4-benzoyl phenyl)propyl)-O-(hexyl) hydroxylamine **ALC13**

To a solution of **5a** (0.57 g, 1.3 mmol) in DCM/acetone 60 mL (1:1), $FeCl_3$,$6H_2O$ (1.4 g, 5.2 mmol) was added and the mixture was stirred 18h at 30°C. Then the reaction mixture was quenched by a saturated solution of $NaHCO_3$ (40 mL). After mixing phases were separated and aqueous phase was extracted with DCM (3 X 40 mL). The combined organic phases were washed with brine (50 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Et_2O = 20:1.5). **ALC13** (320mg, 62%) was obtained as a white oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7-82-7.46 (m, H_{arom}), 3.98 (q, J = 6.8 Hz, OC**H**$_2$$CH_2$), 3.85 (q, J = 6.8 Hz, OC**H**$_2$$CH_2$), 3.45 (d, J = 10.5 Hz, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.26-2.18 (m, C**H**$(CH_3)_2$), 1.64-1.58 (m, CH_2C**H**$_2$$CH_3$), 1.44-1.34 (m, C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$), 1.27 (d, J = 6.6 Hz, (C**H**$_3$)$_2$), 0.96 (s, (C**H**$_3$)$_3$), 0.94-0.91 (m, CH_2C**H**$_3$), 0.53 (d, J = 6.6 Hz, (C**H**$_3$)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 196.8 (**C**=O), 148.4 (C_{arom}), 138.0 (C_{arom}), 135.6 (C_{arom}), 132.1 (C_{arom}), 130.4 (C_{arom}), 130.0 (C_{arom}), 129.4 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 76.6 (O**C**H_2), 71.9 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 60.2 (**C**$(CH_3)_3$), 31.7 (**C**$H(CH_3)_2$), 29.0 (**C**H_2), 27.8 ((**C**$H_3)_3$), 26.2 (**C**H_2), 22.6 ((**C**$H_3)_2$), 21.9 (**C**H_2), 21.0 (**C**H_2CH_3), 14.0 (CH_2**C**H_3)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 410.3054 ; Found: 410.3053

- Synthesis of alkoxyamine **ALC15**

(1-bromoethyl)benzophenone was synthesized as reported by Srinivasan [4].

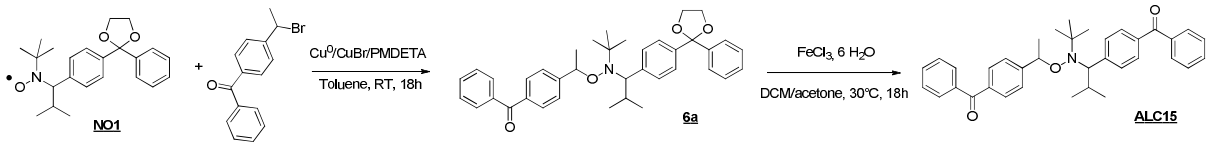


Figure V. 11. Synthesis of ALC15

Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(4-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)-O-(1-ethyl4-benzoyl phenyl)propyl) hydroxylamine **6a**

A deoxygenated solution of **NO1** (1.5 g, 4.1 mmol), (1-bromoethyl)benzophenone (1.8 g, 6.1 mmol) in toluene (7.5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide 0.88 g, 6.1 mmol), copper (0.39 g, 6.1 mmol) and PMDETA (2.55 mL, 12.3 mmol) in toluene (7.5 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 80:20). **6a** (1.23 g, 53 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.82-7.24 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.98 (q, J = 6.6 Hz, dia_1 and dia_2, C**H**CH_3), 4.15-4.00 (m, dia_1 and dia_2, OC**H$_2$**C**H$_2$**O), 3.43 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.32 (d, J = 10.8 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.34-2.27 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.64 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.57 (d, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.42-1.34 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.30 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 1.05 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.93 (d, J = 6.2 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 0.79 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.53 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 0.23 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 196.6 (**C**=O), 150.6 (C_{arom}), 149.7 (C_{arom}), 142.4 (C_{arom}), 142.2 (C_{arom}), 142.1 (C_{arom}), 139.9 (C_{arom}), 139.8 (C_{arom}), 137.8 (C_{arom}), 136.5 (C_{arom}), 135.9 (C_{arom}), 132.3 (C_{arom}), 132.2 (C_{arom}), 130.5 (C_{arom}), 130.4 (C_{arom}), 130.3 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 130.0 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 126.8 (C_{arom}), 126.5 (C_{arom}), 126.4 (C_{arom}), 126.0 (C_{arom}), 125.5 (C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 109.6 (O**C**O), 109.5 (O**C**O), 83.4 (**C**HCH_3), 82.6 (**C**HCH_3), 71.9 (N**C**$HCH(CH_3)_2$), 71.8 (N**C**$HCH(CH_3)_2$), 64.9 (O**C**H_2**C**H_2O), 64.8 (O**C**H_2**C**H_2O), 60.7 (**C**$(CH_3)_3$), 60.5 (**C**$(CH_3)_3$), 32.1 (**C**$H(CH_3)_2$), 31.7 (**C**$H(CH_3)_2$), 28.4 ((**C**$H_3)_3$), 28.3 ((**C**$H_3)_3$), 24.6 (CH**C**H_3), 23.1 (CH**C**H_3), 22.1 ((**C**$H_3)_2$), 21.9 ((**C**$H_3)_2$), 21.2 ((**C**$H_3)_2$), 21.1 ((**C**$H_3)_2$).

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 578.3265 ; Found: 578.3265

Synthesis of *N*-(tert-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(1-ethyl4-benzoylphenyl)propyl)-O-(1-ethyl4-benzoyl phenyl)propyl) hydroxylamine **ALC15**

To a solution of **6a** (1.22 g, 2.1 mmol) in DCM/acetone 120 mL (1:1), $FeCl_3$,$6H_2O$ (2.3 g, 8.5 mmol) was added and the mixture was stirred 18h at 30°C. Then the reaction mixture was quenched by a saturated solution of $NaHCO_3$ (40 mL). After mixing phases were separated and aqueous phase was extracted with DCM (3 X 30 mL). The combined organic phases were washed with brine (30 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Et_2O = 20:1.5). **ALC15** (1.03 g, 91 %) was obtained as a pale yellow solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.89-7.40 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 5.03 (q, J = 6.6 Hz, dia_1 and dia_2, C**H**CH_3), 3.55 (d, J = 10.6 Hz, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.44 (d, J = 10.8 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.42-2.34 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.69 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.61 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.50-1.42 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.35 (d, J = 6.2 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 1.10 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.99 (d, J = 6.2 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 0.84 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.60 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 0.30 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 196.7 (**C**=O), 196.5 (**C**=O), 150.2 (C_{arom}), 149.4 (C_{arom}), 147.8 (C_{arom}), 147.6 (C_{arom}), 137.9 (C_{arom}), 137.8 (C_{arom}), 136.7 (C_{arom}), 136.1 (C_{arom}), 135.7 (C_{arom}), 135.6 (C_{arom}), 132.4 (C_{arom}), 132.4 (C_{arom}), 132.3 (C_{arom}), 132.2 (C_{arom}), 132.1 (C_{arom}), 130.8 (C_{arom}), 130.7 (C_{arom}), 130.3 (C_{arom}), 130.2 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 130.0 (C_{arom}), 129.9 (C_{arom}), 129.5 (C_{arom}), 129.3 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 126.8 (C_{arom}), 125.9 (C_{arom}), 83.5 (**C**HCH_3), 82.6 (**C**HCH_3), 71.9 (N**C**$HCH(CH_3)_2$), 60.9 (**C**$(CH_3)_3$), 60.8 (**C**$(CH_3)_3$), 32.0 (**C**$H(CH_3)_2$), 31.7 (**C**$H(CH_3)_2$), 28.5 ((**C**$H_3)_3$), 28.3 ((**C**$H_3)_3$), 24.7 (CH**C**H_3), 23.0 (CH**C**H_3), 22.1 ((**C**$H_3)_2$), 21.8 ((**C**$H_3)_2$), 21.0 ((**C**$H_3)_2$), 20.9 ((**C**$H_3)_2$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 534.3003 ; Found: 534.3000

II. 1. 2. Chromophore benzophénone in position 3

- Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(43-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)nitroxide **NO2**

1b was synthesized as reported by Weinberger and Wagenknecht [2]. **N1** was synthesized as reported by Hawker and coworkers [3].

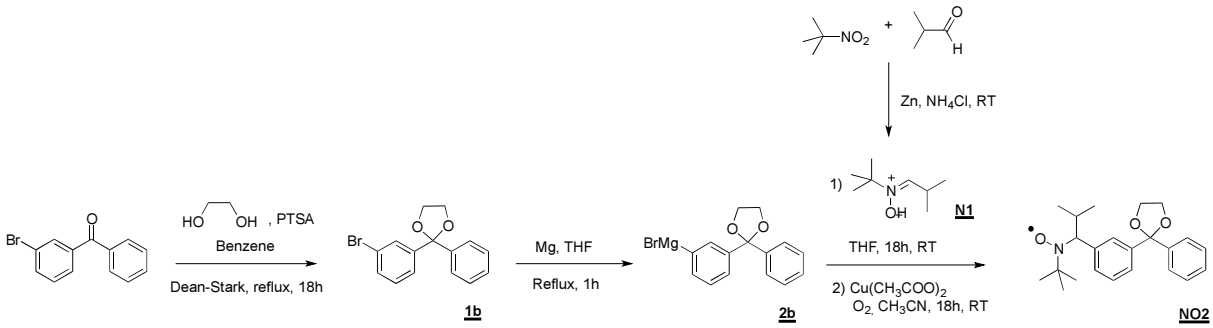


Figure V. 12. Synthesis of NO2

Under inert atmosphere, a solution of **1b** (10 g, 32.8 mmol) in dry THF (75mL) was added dropwise to dry magnesium turnings (0.9 g, 37.0 mmol) during 1h at 60°C. Small amount of 1,2-dibromoéthane (50 µL) was added to initiate the reaction. Mixture was then refluxed for 1h. After completion, the mixture was cooled and added, under inert atmosphere, to a solution of **N1** (4.7 g, 32.8 mmol) in dry THF (75 mL) at 0°C. The resulting mixture was heat at 60°C for 1h and then stirred 18 h at room temperature. Saturated aqueous solution of NH_4Cl (60 ml) was added. After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with Et_2O (3 X 60 mL). Combined organic phases were washed with brine (60 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$. After filtration and concentration under vacuum, the oily residue was dissolved in CH_3CN (150 mL) and O_2 was bubbled into the solution for 18h in the presence of catalytic amount of copper diacetate. Mixture was filtered off over silica gel, which was rinsed with CH_2Cl_2 (2 X 30 mL). Concentration under vacuum, give an oily orange residue that was recrystallized in MeOH. **NO2** (6.5 g, 54%) were obtained as an orange/red crystal.

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+Cl]^-$: 403.1920; Found: 403.1920

EPR: a_N = 14.58, a_H = 2.36, g = 2.00605.

Anal Calcd for $C_{24}H_{26}NO_3^{\bullet},H_2O$: C, 73.18; H, 8.28; N, 3.71; O, 14.83. Found: C, 72.67; H, 7.62; N, 3.42; O, 15.14

- Synthesis of **ALC10**

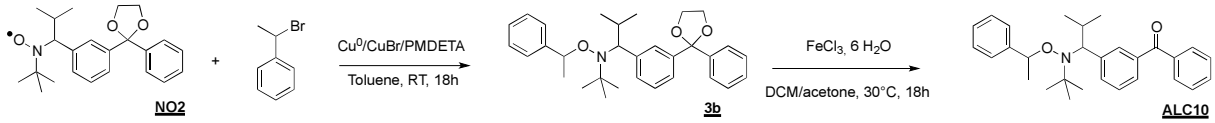


Figure V. 13. Synthesis of ALC10

Synthesis of *N*-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(3-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)-O-(1-phenylethyl)hydroxylamin **3b**

A deoxygenated solution of **NO2** (2 g, 5.4 mmol), (1-bromoethyl)benzene (1 mL, 8.1 mmol) in toluene (15 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (1.2 g, 8.1 mmol), copper (0.52 g, 8.1 mmol) and PMDETA (3.4 mL, 16.2 mmol) in toluene (15 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **3b** (1.56 g, 61%) was obtained as an uncolored oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.71-7.12 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.92-4.84 (m, dia_1 and dia_2, C**H**CH_3), 4.14-3.95 (m, dia_1 and dia_2, O**C**$\mathbf{H_2}$**C**$\mathbf{H_2}$O), 3.44 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.30 (d, J = 10.8 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.38-2.30 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.60 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, CHC$\mathbf{H_3}$), 1.53 (d, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, CHC$\mathbf{H_3}$), 1.31 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_2$), 1.27-1.19 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.02 (s, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_3$), 0.88 (d, J = 6.2 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_2$), 0.75 (s, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_3$), 0.55 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_2$), 0.19 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\mathbf{H_3}$)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 145.8 (C_{arom}), 145.0 (C_{arom}), 142.2 (C_{arom}), 142.1 (C_{arom}), 142.0 (C_{arom}), 141.9 (C_{arom}), 140.8 (C_{arom}), 130.7 (C_{arom}), 130.6 (C_{arom}), 129.0 (C_{arom}), 128.9 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 127.2 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 126.9 (C_{arom}), 126.5 (C_{arom}), 126.4 (C_{arom}), 126.3 (C_{arom}), 126.2 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 124.4 (C_{arom}), 124.3 (C_{arom}), 109.7 (O**C**O), 83.5 (**C**HCH_3), 83.2 (**C**HCH_3), 72.0 (**C**H$CH(CH_3)_2$), 71.9 (**C**H$CH(CH_3)_2$), 64.9 (O**C**H_2**C**H_2O), 64.8 (O**C**H_2**C**H_2O), 64.8 (O**C**H_2**C**H_2O), 64.7 (O**C**H_2**C**H_2O), 60.6 (**C**$(CH_3)_3$), 60.3 (**C**$(CH_3)_3$), 31.9 (**C**$H(CH_3)_2$), 31.2 (**C**$H(CH_3)_2$), 28.3 ((**C**$H_3)_3$), 28.2 ((**C**$H_3)_3$), 24.6 (CH**C**H_3), 22.9 (CH**C**H_3), 22.1 ((**C**$H_3)_2$), 21.9 ((**C**$H_3)_2$), 21.1 ((**C**$H_3)_2$), 20.9 ((**C**$H_3)_2$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 474.3003 ; Found: 474.3002

Synthesis of *N*-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(3-benzoyl phenyl)propyl)-O-(1-phenylethyl) hydroxylamine **ALC10**

To a solution of **3b** (0.8 g, 1.7 mmol) in DCM/acetone 40 mL (1:1), $FeCl_3$,$6H_2O$ (1.8 g, 6.8 mmol) was added and the mixture was stirred 18h at 30°C. Then the reaction mixture was quenched by a saturated solution of $NaHCO_3$ (20 mL). After mixing phases were separated and aqueous phase was extracted with DCM (3 X 40 mL). The combined organic phases were washed with brine (30 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:ETOAc = 90:10). **ALC10** (0. 72 g, 98%) was obtained as a white oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.95-7.20 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.90 (q, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH_3), 4.81 (q, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH_3), 3.51 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.34 (d, J = 10.8 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.37-2.29 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.50-1.48 (m, dia_1 and dia_2, CHC**H$_3$**), 1.32 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 1.28-1.27 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.09 (s, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_3$), 0.86 (d, J = 6.2 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 0.81 (s, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_3$), 0.58 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 0.18 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 197.6 (**C**=O), 197.3 (**C**=O), 145.4 (C_{arom}), 145.8 (C_{arom}), 142.6 (C_{arom}), 142.3 (C_{arom}), 138.3 (C_{arom}), 138.0 (C_{arom}), 137.6 (C_{arom}), 136.8 (C_{arom}), 135.2 (C_{arom}), 135.1 (C_{arom}), 132.8 (C_{arom}), 132.7 (C_{arom}), 132.4 (C_{arom}), 132.2 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 130.0 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 127.6 (C_{arom}), 127.4 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 126.2 (C_{arom}), 83.8 (**C**H(CH_3), 83.7 (**C**H(CH_3), 71.9 (**C**H$CH(CH_3)_2$), 71.6 (**C**H$CH(CH_3)_2$), 60.8 (**C**$(CH_3)_3$), 60.4 (**C**$(CH_3)_3$), 32.1 (**C**H$(CH_3)_2$), 31.2(**C**H$(CH_3)_2$), 28.4 ((**C**$H_3)_3$), 28.3 ((**C**$H_3)_3$), 24.4 (CH**C**H_3), 22.9 (CH**C**H_3), 22.2 ((**C**$H_3)_2$), 21.9 ((**C**$H_3)_2$), 21.2 ((**C**$H_3)_2$), 20.9 ((**C**$H_3)_2$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 430.2741 ; Found: 430.2740

- Synthesis of alkoxyamine **ALC12**

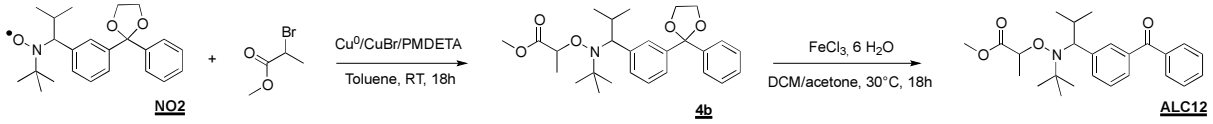


Figure V. 14. Synthesis of ALC12

Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(3-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)-O-(1-methoxycarbonylethyl)hydroxylamine **4b**

To a deoxygenated solution of **NO2** (1.2 g, 3.1 mmol), methyl 2-bromopropionate (0.53 mL, 4.7 mmol) in toluene (10 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.68 g, 4.7 mmol), copper (300 mg, 4.7 mmol) and PMDETA (2.0 mL, 9.4 mmol) in toluene (10 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Et_2O = 20:1.5). **4b** (1.18 g, 93%) was obtained as an uncolored oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.65-7.47 (m, H $_{arom}$, dia_1 and dia_2), 7.35-7.19 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.55 (q, J = 6.9 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH_3), 4.46 (q, J = 6.9 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH_3), 4.12-3.96 (m, dia_1 and dia_2, OCH_2CH_2O), 3.76 (s, dia_1 or dia_2, OCH_3), 3.71 (s, dia_1 or dia_2, OCH_3), 3.41 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.33 (d, J = 10.7 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.20-2.12 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 2.01-1.93 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.52 (d, J = 6.9 Hz, dia_1 or dia_2, CHCH_3), 1.38 (d, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, CHCH_3), 1.22 (d, J = 6.3 Hz, dia_1 or dia_2, $(CH_3)_2$), 1.06 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, $(CH_3)_2$), 0.94 (s, dia_1 or dia_2, $(CH_3)_3$), 0.88 (s, dia_1 or dia_2, $(CH_3)_3$), 0.52 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, $(CH_3)_2$), 0.46 (d, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2, $(CH_3)_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 175.0 (CH**C**=O), 174.1 (CH**C**=O), 142.3 (C_{arom}), 142.1 (C_{arom}), 141.6 (C_{arom}), 141.4 (C_{arom}), 140.9 (C_{arom}), 140.7 (C_{arom}), 130.6 (C_{arom}), 130.3 (C_{arom}), 129.2 (C_{arom}), 128.7 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 127.4 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 126.4 (C_{arom}), 126.3 (C_{arom}), 124.8 (C_{arom}), 124.5 (C_{arom}), 109.7 (O**C**O), 109.6 (O**C**O), 81.2 (**C**HCH_3), 81.0 (**C**HCH_3), 72.4 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 72.0 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 64.8 (O**C**H_2**C**H_2O), 64.7 (O**C**H_2**C**H_2O), 61.0 (**C**$(CH_3)_3$), 60.3 (**C**$(CH_3)_3$), 51.5 (O**C**H_3), 31.9 (**C**$H(CH_3)_2$), 31.6 (**C**$H(CH_3)_2$), 27.9 ((**C**$H_3)_3$),

27.8 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_3$), 21.7 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_2$), 21.5 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_2$), 21.2 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_2$) , 21.1 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_2$), 18.7 (CH$\underline{\mathbf{C}}H_3$), 18.2 (CH$\underline{\mathbf{C}}H_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 456.2745 ; Found: 456.2746

Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(3-benzoyl phenyl)propyl)-O-(1-methoxycarbonylethyl) hydroxylamine **ALC12**

To a solution of **4b** (0.91 g, 2.0 mmol) in DCM/acetone 40 mL (1:1), $FeCl_3$,$6H_2O$ (2.15 g, 8.0 mmol) was added and the mixture was stirred 18h at 30°C. Then the reaction mixture was quenched by a saturated solution of $NaHCO_3$ (50 mL). After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with DCM (3 X 50 mL). The combined organic phases were washed with brine (50 mL) and dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:EtOAc = 80:20). **ALC12** (0.68 g, 83%) was obtained as a pale yellow solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.85-7.37 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.54 (q, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, C$\underline{\mathbf{H}}CH_3$), 4.47 (q, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, C$\underline{\mathbf{H}}CH_3$), 3.73 (s, dia_1 or dia_2, OC$\underline{\mathbf{H_3}}$), 3.66 (s, dia_1 or dia_2, OC$\underline{\mathbf{H_3}}$), 3.49 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC$\underline{\mathbf{H}}CH(CH_3)_2$), 3.41 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC$\underline{\mathbf{H}}CH(CH_3)_2$), 2.19-2.07 (m, dia_1 or dia_2, C$\underline{\mathbf{H}}(CH_3)_2$), 2.01-1.89 (m, dia_1 or dia_2, C$\underline{\mathbf{H}}(CH_3)_2$), 1.41 (s, dia_1 or dia_2, CHC$\underline{\mathbf{H3}}$), 1.38 (s, dia_1 or dia_2, CHC$\underline{\mathbf{H_3}}$), 1.22 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\underline{\mathbf{H_3}}$)$_2$), 1.07 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\underline{\mathbf{H_3}}$)$_2$), 1.02 (s, dia_1 or dia_2, (C$\underline{\mathbf{H_3}}$)$_3$), 0.96 (s, dia_1 or dia_2, (C$\underline{\mathbf{H_3}}$)$_3$), 0.54 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\underline{\mathbf{H_3}}$)$_2$), 0.47 (d, J =6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C$\underline{\mathbf{H_3}}$)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 197.2 (**C**=O), 197.1 (**C**=O), 174.9 (CH$\underline{\mathbf{C}}$=O), 174.9 (CH$\underline{\mathbf{C}}$=O), 142.1 (C_{arom}), 141.9 (C_{arom}), 138.0 (C_{arom}), 137.8 (C_{arom}), 136.8 (C_{arom}), 135.3 (C_{arom}), 134.8 (C_{arom}), 132.6 (C_{arom}), 132.5 (C_{arom}), 132.2 (C_{arom}), 132.1 (C_{arom}), 132.2 (C_{arom}), 132.1 (C_{arom}), 130.2 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 127.7 (C_{arom}), 81.4 ($\underline{\mathbf{C}}HCH_3$), 81.3 ($\underline{\mathbf{C}}HCH_3$), 72.1 ($\underline{\mathbf{C}}HCH(CH_3)_2$), 71.7 ($\underline{\mathbf{C}}HCH(CH_3)_2$), 61.1 ($\underline{\mathbf{C}}(CH_3)_3$), 60.4 ($\underline{\mathbf{C}}(CH_3)_3$), 51.6 (O$\underline{\mathbf{C}}H_3$), 51.4 (O$\underline{\mathbf{C}}H_3$), 31.9 ($\underline{\mathbf{C}}H(CH_3)_2$), 31.7 ($\underline{\mathbf{C}}H(CH_3)_2$), 28.0 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_3$), 27.9 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_3$), 21.6 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_2$), 21.4 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_2$), 21.2 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_2$), 21.1 (($\underline{\mathbf{C}}H_3)_2$), 18.6 (CH$\underline{\mathbf{C}}H_3$), 18.2 (CH$\underline{\mathbf{C}}H_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 412.2482 ; Found: 412.2484

- Synthesis of **ALC14**

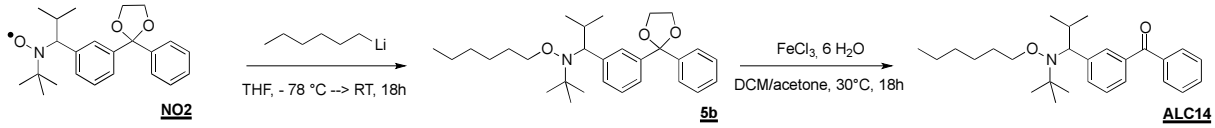


Figure V. 15. Synthesis of ALC14

Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*O*-hexyl-*N*-(2-methyl-1-(3-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl)propyl)hydroxylamine **5b**

Under an inert atmosphere, hexyllithium (1.1 mL, 2.5 mmol, 2.3 M in hexane) was added dropwise at -78°C to a deoxygenated solution of **NO2** (2.0 g, 5.4 mmol), in dry THF (25 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was quenched in water at 0°C. After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with Et_2O (3 X 50 mL). Combined organic phases were washed with brine (50 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **5b** (0.53 g, 52%) was obtained as an uncolored oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.59-7.47 (m, H_{arom}), 7.37-7.18 (m, H_{arom}), 4.13-4.02 (m, OC**H**$_2$C**H**$_2$O) 3.95 (d, J = 6.8 Hz, OC**H**$_2$CH$_3$), 3.79 (q, J = 6.8 Hz, OC**H**$_2$CH$_3$), 3.37 (d, J = 10.5 Hz, NC**H**CH(CH$_3$)$_2$), 2.24-2.16 (m, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.62-1.53 (m, CH$_2$C**H**$_2$CH$_3$), 1.43-1.27 (m, C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$), 1.23 (d, J = 6.4 Hz, CH$_2$C**H**$_3$), 0.93 (d, J = 6.6 Hz, (C**H**$_3$)$_2$) 0.88 (s, (C**H**$_3$)$_3$), 0.50 (d, J = 6.8 Hz, (C**H**$_3$)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 142.4 (C_{arom}), 142.2 (C_{arom}), 140.7 (C_{arom}), 130.2 (C_{arom}), 128.5 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 127.2 (C_{arom}), 126.8 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 124.5 (C_{arom}), 109.6 (O**C**O), 76.4 (O**C**H$_2$), 72.1 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 64.8 (OCH$_2$**C**H$_2$O), 60.0 (**C**(CH$_3$)$_3$), 32.0 (**C**H$_2$), 31.5 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 29.6 (**C**H$_2$), 27.6 ((**C**H$_3$)$_3$), 26.2 (**C**H$_2$), 22.7 (**C**H$_2$), 22.1 (**C**H$_2$CH$_3$), 21.9 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.1 ((**C**H$_3$)$_2$), 14.1 (CH$_2$**C**H$_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 454.3316 Found: 454.3317

Synthesis of *N*-(tert-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(3-benzoyl phenyl)propyl)-O-(hexyl) hydroxylamine **ALC14**

To a solution of **5b** (0.53 g, 1.2 mmol) in DCM/acetone 30 mL (1:1), $FeCl_3$,$6H_2O$ (1.3 g, 4.8 mmol) was added and the mixture was stirred 18h at 30°C. Then the reaction mixture was quenched by a saturated solution of $NaHCO_3$ (40 mL). After mixing phases were separated and aqueous phase was extracted with DCM (3 X 40 mL). The combined organic phases were washed with brine (50 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Et_2O = 20:1.5). **ALC14** (0.47 g, 88%) was obtained as a white oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.82-7.35 (m, H_{arom}), 3.91 (q, J = 6.8 Hz, OC**H**$_2$$CH_3$), 3.79 (q, J = 7.0 Hz, OC**H**$_2$$CH_3$), 3.44 (d, J =10.5 Hz, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.21-2.13 (m, C**H**$(CH_3)_2$), 1.47-1.43 (m, CH_2C**H**$_2$$CH_3$), 1.34-1.23 (m, C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$ and CH_2C**H**$_3$), 0.95 (s, 9H, (C**H**$_3$)$_3$), 0.90 (d, J =6.2 Hz, (C**H**$_3$)$_2$), 0.52 (d, J = 6.6 Hz, (C**H**$_3$)$_2$)

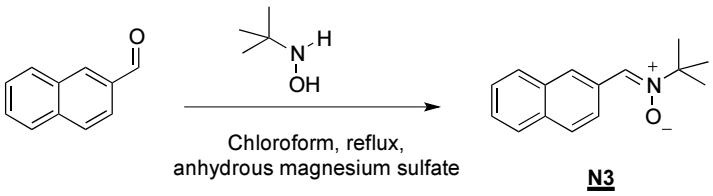
^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 197.2 (**C**=O), 142.9 (C_{arom}), 137.9 (C_{arom}), 136.8 (C_{arom}), 134.6 (C_{arom}), 132.3 (C_{arom}), 132.2 (C_{arom}), 130.1 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 127.6 (C_{arom}), 76.6 (O**C**H_2), 71.2 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 60.1 (**C**$(CH_3)_3$), 31.9 (**C**H_2), 31.7 (**C**$H(CH_3)_2$), 28.9 (**C**H_2), 27.8 ((**C**$H_3)_3$), 26.0 (**C**H_2), 22.6 (**C**H_2CH_3), 21.9 ((**C**$H_3)_2$), 21.1 ((**C**$H_3)_2$), 14.1 (CH_2**C**H_3)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 410.3054 ; Found: 410.3053

II. 2. Related to chapter III

II. 2. 1. Chromophore naphthalene in position 2

- Synthesis of 2-methyl-*N*-(naphthalen-2-ylmethylene)propan-2-amine oxide **N3**



N3

Figure V. 16. Synthesis of N3

Under an inert atmosphere, *tert*-bytulhydroxylamine **H1** (5 g, 56 mmol) and anhydrous magnesium sulfate (5 g) were added to a solution of 2-naphthaldehyde (5 g, 32 mmol) in chloroform and the mixture was stirred at reflux during 18h. Magnesium sulfate was filtered off and washed with chloroform (3 X 30 mL). Organic phase was washed with HCl 1M (3 X 30 mL), saturated solution of $NaHCO_3$ (3 X 30 mL), brine (30 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 50:50). **N2** (5.72 g, 79%) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 9.45 (s, C**H**=N^+), 7.94-7.92 (m, H_{arom}), 7.84-7.81 (m, H_{arom}), 7.71 (s, H_{arom}), 7.54-7.48 (m, H_{arom}), 1.68 (s, (C**H$_3$**)$_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 134.0 (C_{arom}), 133.3 (C_{arom}), 129.9 (C**H**=N^+), 129.3 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 127.4 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 126.4 (C_{arom}), 126.3 (C_{arom}), 70.9 (**C**(CH_3)$_3$), 28.4 ((**C**H_3)$_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 228.1383 ; Found: 228.1382

- Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(2-naphthalen)propyl)nitroxide **NO3**

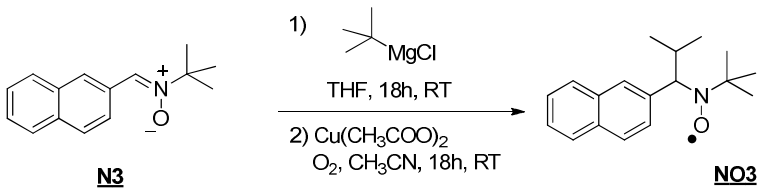


Figure V. 17. Synthesis of NO3

Under inert atmosphere, Isopropylmagnesium chloride (23 mL, 46 mmol, 2M in THF) was added dropwise to a solution of **N3** (5.2 g, 23 mmol) in dry THF (100 mL) at 0°C and the mixture was stirred at RT. After 18h of stirring, the mixture was quenched at 0°C with a saturated solution of NH_4Cl and then extracted with Et_2O (3 X 60 mL). Combined organic phases were washed with brine (60 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After filtration and concentration under vacuum, the oily residue was dissolved in CH_3CN (100 mL) and O_2 was bubbled into the solution for 18h in the presence of catalytic amount of copper diacetate. Mixture was filtered off over silica, which was rinsed with CH_2Cl_2 (2 X 50 mL).

After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **NO3** (2.47 g, 40%) was obtained as an orange/red crystal.

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 271.1931 ; Found: 271.1926

EPR: a_N = 14.55, a_H = 2.56, g = 2.006015.

Anal Calcd for $C_{18}H_{24}NO^{\bullet}$: C, 79.96; H, 8.95; N, 5.18; O, 5.92. Found: C, 79.65; H, 8.82; N, 4.79; O, 6.21

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(naphthalen-2-yl)propyl)-*O*-(1-phenylethyl)hydroxylamine **ALC16**

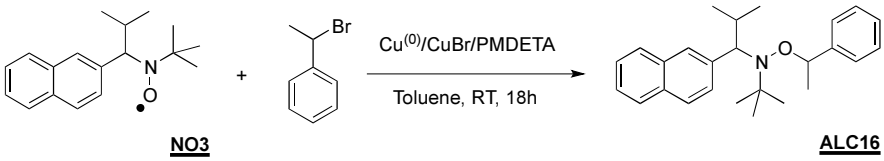


Figure V. 18. Synthesis of ALC16

To a deoxygenated solution of **NO3** (1.0 g, 3.7 mmol), (1-bromoethyl)benzene (0.8 mL, 5.5 mmol) in toluene (7.5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.8 g, 5.5 mmol), copper (0.35 g, 5.5 mmol) and PMDETA (2.34 mL, 11 mmol) in toluene (7.5 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **ALC16** (0.65 g, 47 %) was obtained as an uncolored oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.84-7.16 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 5.01-4.93 (m, dia_1 and dia_2, C**H**CH_3), 3.60 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.50 (d, J = 11.3 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.49-2.42 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.70 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.58 (d, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.56-1.54 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$) 1.35 (d, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 1.07 (s, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_3$), 1.00 (d, J = 6.3 Hz dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$),

0.80 (s, dia_1 or dia_2, (C**H**$_3$)$_3$), 0.54 (d, J = 6.8 Hz , dia_1 or dia_2, (C**H**$_3$)$_2$), 0.24 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H**$_3$)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): 145.7 (C_{arom}), 144.9 (C_{arom}), 140.4 (C_{arom}), 140.0 (C_{arom}), 137.9 (C_{arom}), 133.0 (C_{arom}), 132.9 (C_{arom}), 132.4 (C_{arom}), 132.3 (C_{arom}), 129.7 (C_{arom}), 129.6 (C_{arom}), 129.5 (C_{arom}), 129.3 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 127.7 (C_{arom}), 127.5 (C_{arom}), 127.4 (C_{arom}), 127.0(C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 126.3 (C_{arom}), 126.2 (C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 125.3 (C_{arom}), 125.2 (C_{arom}), 125.1 (C_{arom}), 83.5 (**C**HCH$_3$), 82.6 (**C**HCH$_3$), 72.2 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 72.1 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 60.6 (**C**(CH$_3$)$_3$), 60.5 (**C**(CH$_3$)$_3$), 31.9 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 31.8 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 28.5 ((**C**H$_3$)$_3$), 28.3 ((**C**H$_3$)$_3$), 24.7 (CH**C**H$_3$), 23.2 (CH**C**H$_3$), 22.1 ((**C**H$_3$)$_2$), 22.0 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.2 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.1((**C**H$_3$)$_2$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 376.2635 ; Found: 376.2634

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(naphthalen-2-yl)propyl)-*O*-(1-methoxycarbonylethyl)hydroxylamine **ALC19**

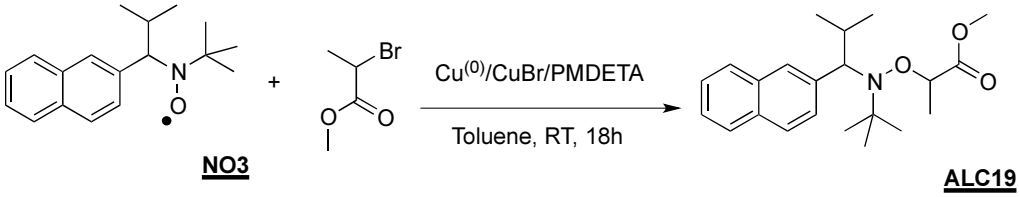


Figure V. 19. Synthesis of ALC19

To a deoxygenated solution of **NO3** (1.0 g, 3.7 mmol), methyl 2-bromopropionate (0.620 mL, 5.5 mmol) in toluene (10 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.88 g, 5.5 mmol), copper (0.39 g, 5.5 mmol) and PMDETA (2.32 mL, 11.1 mmol) in toluene (10 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **ALC19** (1.10 g, 83%) was obtained as an orange oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.89-7.63 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 7.47-7.40 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.63 (q, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH$_3$), 4.53 (q, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH$_3$), 3.82 (s,

dia$_1$ or dia$_2$, OC**H$_3$**), 3.74 (s, dia$_1$ or dia$_2$, OC**H$_3$**), 3.60 (d, J = 10.5 Hz, dia$_1$ or dia$_2$, NC**H**CH(CH$_3$)$_2$), 3.52 (d, J = 10.8 Hz, dia$_1$ or dia$_2$, NC**H**CH(CH$_3$)$_2$), 2.32-2.24 (m, dia$_1$ or dia$_2$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 2.14-2.06 (m, dia$_1$ or dia$_2$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.64 (d, J = 7.0 Hz, dia$_1$ or dia$_2$, CHC**H$_3$**), 1.45 (d, J = 7.0 Hz, dia$_1$ or dia$_2$, CHC**H$_3$**), 1.28 (d, J = 6.2 Hz, dia$_1$ or dia$_2$, (C**H$_3$**)$_2$), 1.12 (d, J = 6.4 Hz, dia$_1$ or dia$_2$, (C**H$_3$**)$_2$), 1.02 (s, dia$_1$ or dia$_2$, (C**H$_3$**)$_3$), 0.95 (s, dia$_1$ or dia$_2$, (C**H$_3$**)$_3$), 0.52 (d, J = 6.6 Hz, dia$_1$ or dia$_2$, (C**H$_3$**)$_2$), 0.46 (d, J = 6.4 Hz, dia$_1$ or dia$_2$, (C**H$_3$**)$_2$)

^{13}C NMR (CDCl$_3$, 75 MHz): 175.3 (CH**C**=O), 174.2 (CH**C**=O), 133.0 (C$_{arom}$), 132.5 (C$_{arom}$), 129.7 (C$_{arom}$), 129.0 (C$_{arom}$), 127.9 (C$_{arom}$), 127.5 (C$_{arom}$), 127.0 (C$_{arom}$), 126.8 (C$_{arom}$), 125.5 (C$_{arom}$), 125.3 (C$_{arom}$), 125.25 (C$_{arom}$), 125.2 (C$_{arom}$), 81.3 (**C**HCH$_3$), 81.2 (**C**HCH$_3$), 72.6 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 72.0 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 61.1 (**C**(CH$_3$)$_3$), 60.5 (**C**(CH$_3$)$_3$), 51.6 (O**C**H$_3$), 51.5 (O**C**H$_3$), 31.9 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 28.0 ((**C**H$_3$)$_3$), 27.4 ((**C**H$_3$)$_3$), 21.9 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.6 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.3 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.2 ((**C**H$_3$)$_2$), 18.9 (CH**C**H$_3$), 18.3 (CH**C**H$_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for [M+H]$^+$: 358.2377 ; Found: 358.2378

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(naphthalen-2-yl)propyl)-*O*-(hexyl)hydroxylamine **ALC22**

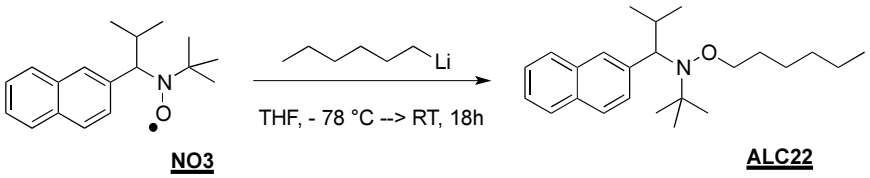


Figure V. 20. Synthesis of ALC22

Under an inert atmosphere, hexyllithium (0.8 mL, 1.8 mmol, 2.3 M in hexane) was added dropwise at -78°C to a deoxygenated solution of **NO3** (1 g, 3.7 mmol), in dry THF (10 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was quenched in a saturated solution of NH_4Cl at 0°C. After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with Et_2O (3 X 10 mL). Combined organic phases were washed with brine (20 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane = 100%). **ALC22** (0.43 g, 66 %) was obtained as an uncolored oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.83-7.67 (m, H_{arom}), 7.47-7.41 (m, H_{arom}), 4.05 (q, J = 6.8 Hz, $OC\underline{H}_2CH_3$), 3.76 (q, J = 6.8 Hz, $OC\underline{H}_2CH_2$), 3.55 (d, J = 10.5 Hz, $NC\underline{H}CH(CH_3)_2$), 2.35-2.26 (m, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 1.70-1.63 (m, $CH_2C\underline{H}_2CH_3$), 1.51-1.37 (m, $C\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2$), 1.30 (d, J = 6.3 Hz, $CH_2C\underline{H}_3$), 0.95 (d, J = 6.6 Hz, $(C\underline{H}_3)_2$), 0.95 (s, $(C\underline{H}_3)_3$), 0.51 (d, J = 6.8 Hz, $(C\underline{H}_3)_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 140.8 (C_{arom}), 133.1 (C_{arom}), 132.5 (C_{arom}), 129.2 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 127.5 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 125.1 (C_{arom}), 76.6 ($O\underline{C}H_2$), 72.2 ($\underline{C}HCH(CH_3)_2$), 60.2 ($\underline{C}(CH_3)_3$), 32.0 ($\underline{C}H_2$), 31.7 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 29.2 ($\underline{C}H_2$), 27.8 (($\underline{C}H_3)_3$), 26.3 ($\underline{C}H_2$), 22.7 ($\underline{C}H_2CH_3$), 22.1 (($\underline{C}H_3)_2$), 21.2 (($\underline{C}H_3)_2$), 14.1 ($CH_2\underline{C}H_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 356.2948 ; Found: 356.2946

II. 2. 2. Chromophore naphthalene in position 1

- Synthesis of 2-methyl-*N*-(naphthalen-1-ylmethylene)propan-2-amine oxide **N4**

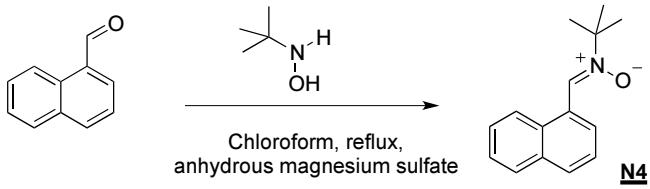


Figure V. 21. Synthesis of N4

Under an inert atmosphere, *tert*-bytulhydroxylamine **H1** (10 g, 112 mmol) and anhydrous magnesium sulfate (5 g) were added to a solution of 1-naphthaldehyde (6 g, 38 mmol) in chloroform, and the mixture was stirred at reflux during 18h. Magnesium sulfate was filtered off and washed with chloroform (3 X 30 mL). Organic phase was washed with HCl 1M (3 X 30 mL), saturated solution of $NaHCO_3$ (3 X 30 mL) and brine (30 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 50:50). **N4** (2.43 g, 30%) was obtained as a yellow solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 9.47 (d, J = 7.5 Hz, $C\underline{H}=N^+$), 8.29 (s, H_{arom}), 7.91 (d, J = 8.2 Hz, H_{arom}), 7.80 (d, J = 7.9 Hz, H_{arom}), 7.71 (s, H_{arom}), 7.50-7.40 (m, H_{arom}), 1.63 (s, $(C\underline{H}_3)_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 133.5 (C_{arom}), 130.9 (C_{arom}), 130.5 (C_{arom}), 129.3 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 126.5 (C_{arom}), 125.9 (C_{arom}), 125.8 (C_{arom}), 125.7 (C_{arom}), 125.2 (**C**H=N$^+$), 121.7 (C_{arom}), 70.9 (**C**$(CH_3)_3$), 28.4 (**C**$H_3)_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 228.1383 ; Found: 228.1381

- Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(1-naphthalen)propyl)nitroxide **NO4**

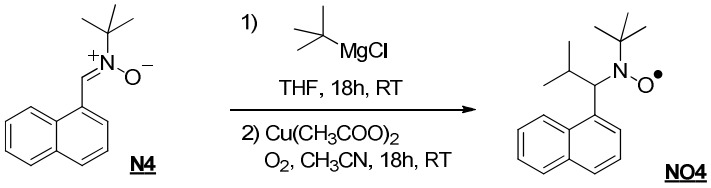


Figure V. 22. Synthesis of NO4

Under inert atmosphere, Isopropylmagnesium chloride (6.6 mL, 17.8 mmol, 2M in THF) was added dropwise to a solution of **N4** (2.0 g, 8.9 mmol) in dry THF (100 mL) at 0°C and the mixture was stirred at RT. After 18h of stirring, the mixture was quenched at 0°C with a saturated solution of NH_4Cl and then extracted with Et_2O (3 X 60 mL). Combined organic phases were washed with brine (60 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After filtration and concentration under vacuum, the oily residue was dissolved in CH_3CN (100 mL) and O_2 was bubbled into the solution for 18h in the presence of catalytic amount of copper diacetate. Mixture was filtered off over silica, which was rinsed with CH_2Cl_2 (2 X 50 mL). After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **NO4** (1.43 g, 60%) was obtained as an orange/red crystal.

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+Na]^+$: 293.1750 ; Found: 293.1749

EPR: a_N = 14.55, a_H = 3.42, g = 2.005995.

Anal Calcd for $C_{18}H_{24}NO^{\bullet}$,0.5H_2O: C, 77.38; H, 9.02; N, 5.01; O, 8.59. Found: C, 77.07; H, 7.95; N, 4.26

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(naphthalen-1-yl)propyl)-*O*-(1-phenylethyl)hydroxylamine **ALC17**

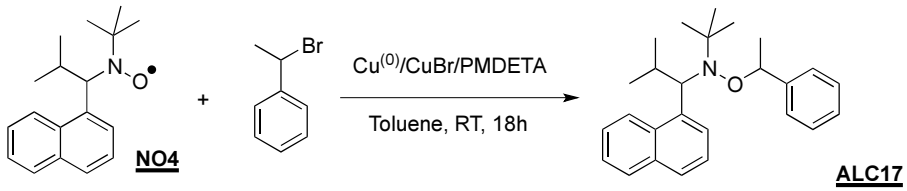


Figure V. 23. Synthesis of ALC17

To a deoxygenated solution of **NO4** (1.37 g, 5.1 mmol), (1-bromoethyl)benzene (1.0 mL, 7.6 mmol) in toluene (10 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (1.1 g, 7.6 mmol), copper (0.49 g, 7.6 mmol) and PMDETA (3.2 mL, 15.3 mmol) in toluene (10 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane = 100%). **ALC17** (1.13 g, 60 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 8.27 (d, J = 7.3 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 8.10 (d, J = 8.5 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 8.03 (d, J = 8.8 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 7.96 (d, J = 7.5 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 7.85-7.74 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 7.68 (d, J = 8.0 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 7.53-7.20 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.99 (q, J = 6.5 Hz, dia_1 and dia_2, C**H**CH_3), 4.43 (d, J = 10.5 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 4.32 (d, J = 10.5 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.75-3.69 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 2.51-2.43 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.71 (d, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.60 (d, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.44 (d, J = 6.3 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 1.07 (d, J = 6.3 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 0.96 (s, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_3$), 0.70 (s, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_3$), 0.55 (d, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$)), 0.24 (d, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 145.8 (C_{arom}), 145.0 (C_{arom}), 139.0 (C_{arom}), 138.7 (C_{arom}), 133.7 (C_{arom}), 133.6 (C_{arom}), 133.1 (C_{arom}), 133.0 (C_{arom}), 129.2 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 127.0 (C_{arom}), 126.8 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 126.5 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 125.5 (C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 125.3 (C_{arom}), 125.2 (C_{arom}), 124.5 (C_{arom}), 124.4 (C_{arom}), 123.7 (C_{arom}), 123.6 (C_{arom}), 83.7 (**C**HCH_3), 82.8 (**C**HCH_3), 63.7 (N**C**$HCH(CH_3)_2$), 60.5 (**C**$(CH_3)_3$), 33.9 (**C**$H(CH_3)_2$), 33.5 (**C**$H(CH_3)_2$), 28.4 ((**C**$H_3)_3$), 28.2 ((**C**$H_3)_3$), 24.9 (CH**C**H_3), 23.3 (CH**C**H_3), 22.3 ((**C**$H_3)_2$), 22.2 ((**C**$H_3)_2$), 20.3 ((**C**$H_3)_2$), 20.2 ((**C**$H_3)_2$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 376.2635 ; Found: 376.2634

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(naphthalen-1-yl)propyl)-*O*-(1-methoxycarbonylethyl)hydroxylamine **ALC20**

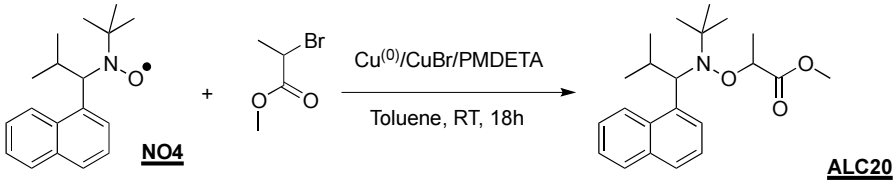


Figure V. 24. Synthesis of ALC20

To a deoxygenated solution of **NO4** (0.4 g, 1.48 mmol), methyl 2-bromopropionate (0.5 mL, 2.2 mmol) in toluene (5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (318 mg, 2.2 mmol), copper (141 mg, 2.2 mmol) and PMDETA (0.93 mL, 4.4 mmol) in toluene (5 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **ALC20** (0.25 g, 49%) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 8.49-8.47 (d, J = 7.3 Hz, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 8.14-7.96 (m, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 7.84 (d, J = 7.9 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 7.75-7.39 (m, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 4.66 (q, J = 7 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH_3), 4.56 (q, J =7.1 Hz, dia_1 or dia_2, C**H**CH_3), 4.43 (d, J = 10.5 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 4.35 (d, J = 10.6 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.81 (s, dia_1 or dia_2, OC**H$_3$**), 3.75 (s, dia_1 or dia_2, OC**H$_3$**), 2.38-2.26 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 2.20-2.06 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.65 (d, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.48 (d, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.38 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 1.21 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 0.91 (s, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_3$), 0.85 (s, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_3$), 0.53 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$), 0.47 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, $(C\mathbf{H_3})_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 175.4 (CH**C**=O), 174.2 (CH**C**=O), 138.6 (C_{arom}), 138.3 (C_{arom}), 137.1 (C_{arom}), 133.7 (C_{arom}), 133.6 (C_{arom}), 133.0 (C_{arom}), 132.8 (C_{arom}), 129.3 (C_{arom}), 129.2 (C_{arom}), 128.8 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 126.9 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 125.7 (C_{arom}), 125.5 (C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 124.6 (C_{arom}), 124.3 (C_{arom}), 123.5 (C_{arom}), 81.5 (**C**HCH_3), 81.4 (**C**HCH_3),

64.1 (**C**HCH$(CH_3)_2$), 63.6 (**C**HCH$(CH_3)_2$), 61.0 (**C**$(CH_3)_3$), 60.5 (**C**$(CH_3)_3$), 51.6 (O**C**H_3), 33.8 (**C**H$(CH_3)_2$), 33.5 (**C**H$(CH_3)_2$), 27.9 ((**C**$H_3)_3$), 22.0 ((**C**$H_3)_2$), 21.7 ((**C**$H_3)_2$), 20.5 ((**C**$H_3)_2$), 20.3 ((**C**$H_3)_2$), 18.9 (CH**C**H_3), 18.3 (CH**C**H_3)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 358.2377 ; Found: 358.2377

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(naphthalen-1-yl)propyl)-*O*-(hexyl)hydroxylamine **ALC23**

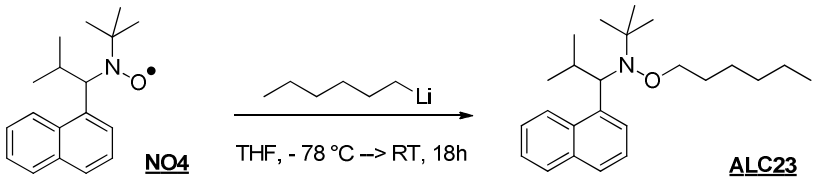


Figure V. 25. Synthesis of ALC23

Under an inert atmosphere, hexyllithium (0.57 mL, 1.3 mmol, 2.3 M in hexane) was added dropwise at -78°C to a deoxygenated solution of **NO4** (0.78 g, 2.8 mmol), in dry THF (15 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was quenched in water at 0°C. After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with Et_2O (3 X 20 mL). Combined organic phases were washed with brine (20 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **ALC23** (0.36 g, 78 %) was obtained as a pale yellow oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 8.11 (d , J = 7.3 Hz, H_{arom}), 8.07 (d, J = 8.8 Hz, H_{arom}), 7.83 (d, J = 8.0 Hz, H_{arom}), 7.72 (d, J = 8.0 Hz, H_{arom}), 7.49-7.39 (m, H_{arom}), 4.38 (d, J = 10.3 Hz, NC**H**CH$(CH_3)_2$), 4.05 (q, J = 7.0 Hz, OC**H**$_2$CH_2), 3.86 (q, J = 7.0 Hz, OC**H**$_2$CH_2), 2.36-2.30 (m, C**H**$(CH_3)_2$), 1.68-1.64 (m, CH_2C**H**$_2$CH_3), 1.47-1.33 (m, C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$ and CH_2C**H**$_3$), 0.93-0.92 (m, (C**H**$_3)_2$), 0.84 (s, (C**H**$_3)_3$), 0.50 (d, J = 6.8 Hz, (C**H**$_3)_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 139.2 (C_{arom}), 133.6 (C_{arom}), 133.0 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 125.3 (C_{arom}), 124.5 (C_{arom}), 122.5 (C_{arom}), 76.6 (O**C**H_2),

63.7 (**C**HCH(CH_3)$_2$), 60.1 (**C**(CH_3)$_3$), 33.5 (**C**H(CH_3)$_2$), 32.0 (**C**H_2), 29.1 (**C**H_2), 27.6 ((**C**H_3)$_3$), 26.3 (**C**H_2), 22.7 (**C**H_2CH_3), 22.2 ((**C**H_3)$_2$), 20.3 ((**C**H_3)$_2$), 14.1 (CH_2**C**H_3)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 356.2948 ; Found: 228.1382

II. 2. 3. Chromophore pyrene in position 1

- Synthesis of 2-methyl-*N*-(pyren-1-ylmethylene)propan-2-amine oxide **N5**

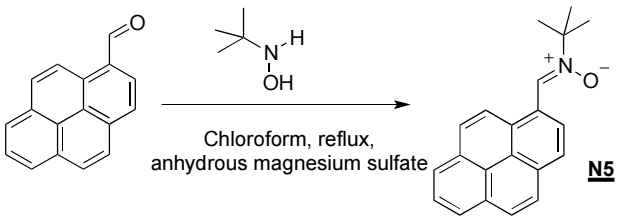


Figure V. 26. Synthesis of N5

Under an inert atmosphere, *tert*-bytulhydroxylamine **H1** (10 g, 109 mmol) and anhydrous magnesium sulfate (5 g) were added to a solution of 1-pyrenecarboxaldehyde (10 g, 22 mmol) in chloroform (60 mL) and the mixture was stirred at reflux during 18h. Magnesium sulfate was filtered and washed with chloroform (3 X 30 mL). The combined organic phases were washed with HCl (3 X 30 mL), $NaHCO_3$ (3 X 30 mL), brine (30 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 50:50). **N5** (2.3 g, 36%) was obtained as a yellow solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 9.88 (d, J = 8.4 Hz, C**H**=N^+), 8.61 (s, H_{arom}), 8.25-7.99 (m, H_{arom}), 1.79 (s, (C**H**$_3$)$_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 132.5 (C_{arom}), 131.3 (C_{arom}), 130.5 (C_{arom}), 129.0 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 127.6 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 126.0 (C_{arom}), 125.9 (C_{arom}), 125.7 (C_{arom}), 125.6 (**C**H=N^+), 125.1 (C_{arom}), 124.8 (C_{arom}), 124.7 (C_{arom}), 124.0 (C_{arom}), 121.5 (C_{arom}), 71.8 (**C**(CH_3)$_3$), 28.6 (**C**H_3)$_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 302.1539; Found: 302.1538

- Synthesis of N-(tert-butyl)-N-(2-methyl-1-(1-pyrene)propyl)nitroxide **NO5**

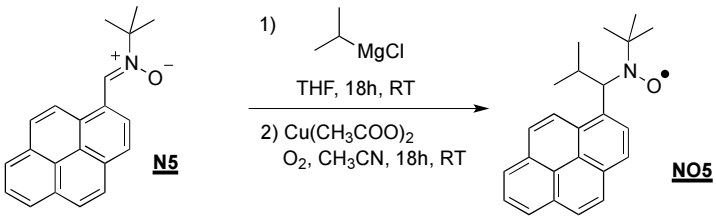


Figure V. 27. Synthesis of NO5

Under inert atmosphere, Isopropylmagnesium chloride (6.6 mL, 17.8 mmol, 2M in THF) was added dropwise to a solution of nitrone **N5** (2.3 g, 7.7 mmol) in dry THF (60 mL) at 0°C and the mixture was stirred at RT. After completion, the mixture was quenched at 0°C with a saturated solution of NH_4Cl and then extracted with Et_2O (3 X 40 mL). Combined organic phases were washed with brine (40 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After filtration and concentration under vacuum, the oily residue was dissolved in CH_3CN (100 mL) and O_2 was bubbled into the solution for 18h in the presence of catalytic amount of copper diacetate. Mixture was filtered off over silica, which was rinsed with CH_2Cl_2 (2 X 40 mL). After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **NO5** (1.36 g, 73%) was obtained as an orange/red crystal.

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+Na]^+$: 367.1907; Found: 367.1906

EPR: a_N = 14.50, a_H = 3.12, g = 2.006005.

Anal Calcd for $C_{24}H_{26}NO^{\bullet},H_2O$: C, 79.52; H, 7.79; N, 3.86; O, 8.83. Found: C, 79.80; H, 8.72; N, 3.71

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(pyren-1-yl)propyl)-*O*-(1-phenylethyl)hydroxylamine **ALC18**

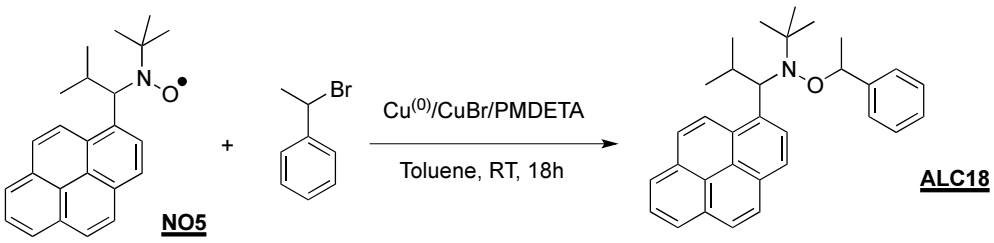


Figure V. 28. Synthesis of ALC18

To a deoxygenated solution of **NO5** (0.55 g, 1.6 mmol), (1-bromoethyl)benzene (0.37 mL, 2.4 mmol) in toluene (5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.4 g, 2.4 mmol), copper (0.17 g, 2.4 mmol) and PMDETA (1.1 mL, 4.8 mmol) in toluene (5 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Toluene = 99:1 then 95:5). **ALC18** (0.19 g, 26%) was obtained as a pale yellow solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 8.85 (d, J = 8.3 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 8.53 (d, J = 8.5 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 8.40-7.95 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 5.13-5.05 (m, dia_1 and dia_2, C**H**CH_3), 4.74 (d, J = 10.5 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 4.64 (d, J = 10.8 Hz, dia_1 or dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.70-2.63 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.82 (d, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.79-1.72 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.67 (d, J = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.55 (d, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, (($\underline{C}H_3)_2$) 1.17 (d, J = 6.3 Hz, dia_1 or dia_2, (($\underline{C}H_3)_2$) 1.0 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.74 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$) 0.56 (d, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, (($\underline{C}H_3)_2$), 0.23 (d, J = 6.5 Hz, dia_1 or dia_2, (($\underline{C}H_3)_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 145.8 (C_{arom}), 144.9 (C_{arom}), 138.0 (C_{arom}), 137.9 (C_{arom}), 137.8 (C_{arom}), 131.5 (C_{arom}), 130.6 (C_{arom}), 130.5 (C_{arom}), 129.8 (C_{arom}), 129.6 (C_{arom}), 129.5 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 128.8 (C_{arom}), 128.3 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 128.1 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}), 127.7 (C_{arom}), 127.4 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 127.0 (C_{arom}), 126.8 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 125.6 (C_{arom}), 125.3 (C_{arom}), 125.2 (C_{arom}), 125.0 (C_{arom}), 124.9 (C_{arom}), 124.8 (C_{arom}), 124.7 (C_{arom}), 124.5 (C_{arom}), 124.5 (C_{arom}), 124.4 (C_{arom}), 124.3 (C_{arom}), 123.7 (C_{arom}),

83.9 (**C**H(CH_3), 83.0 (**C**H(CH_3), 64.7 (**C**HCH(CH_3)$_2$), 64.6 (**C**HCH(CH_3)$_2$), 60.7 (**C**(CH_3)$_3$), 33.7 (**C**H(CH_3)$_2$), 33.4 (**C**H(CH_3)$_2$), 28.4 ((**C**H_3)$_3$), 28.3 ((**C**H_3)$_3$), 25.0 (CH**C**H_3), 23.3 (CH**C**H_3), 22.5 ((**C**H_3)$_2$), 22.3 ((**C**H_3)$_2$), 20.5 ((**C**H_3)$_2$), 20.4 ((**C**H_3)$_2$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+Na]^+$: 472.2611; Found: 472.2614

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(pyren-1-yl)propyl)-*O*-(1-methoxycarbonylethyl)hydroxylamine **ALC21**

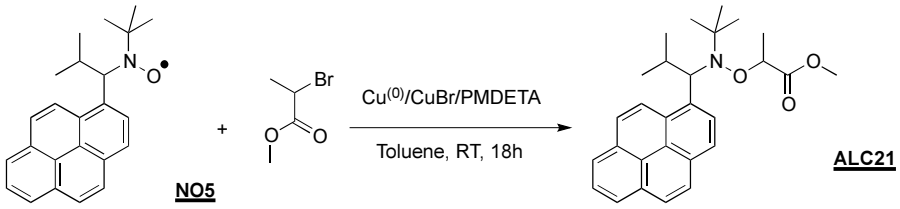


Figure V. 29. Synthesis of ALC21

To a deoxygenated solution of **NO5** (0.76 g, 2.2 mmol), methyl 2-bromopropionate (0.37 mL, 3.3 mmol) in toluene (5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.47 g, 3.3 mmol), copper (0.21 g, 3.3 mmol) and PMDETA (1.4 mL, 6.6 mmol) in toluene (5 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **ALC21** (0.29 g, 30%) was obtained as a pale yellow solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 9.05 (d, J = 8.3 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 8.67 (d, J = 8.3 Hz, H_{arom}, dia_1 or dia_2), 8.34-7.95 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.77-4.70 (m, dia_1 and dia_2, C**H**CH_3), 4.66-4.59 (m, dia_1 and dia_2, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.86 (s, dia_1 or dia_2, OC**H$_3$**), 3.77 (s, dia_1 or dia_2, OC**H$_3$**), 2.54-2.42 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 2.37-2.25 (m, dia_1 or dia_2, C**H**$(CH_3)_2$), 1.74 (d, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.51 (d, J = 7.0 Hz, dia_1 or dia_2, CHC**H$_3$**), 1.46 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 1.28 (d, J = 6.4 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 0.93 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.85 (s, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_3$), 0.51 (d, J = 6.8 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$), 0.46 (d, j = 6.6 Hz, dia_1 or dia_2, (C**H$_3$**)$_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 175.4 (CH**C**=O), 174.2 (CH**C**=O), 137.4 (C_{arom}), 131.4 (C_{arom}), 130.5 (C_{arom}), 129.8 (C_{arom}), 129.7 (C_{arom}), 129.5 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 127.8 (C_{arom}),

127.7 (C_{arom}), 127.2 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 126.8 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 125.6 (C_{arom}), 125.5 (C_{arom}), 125.0 (C_{arom}), 124.9 (C_{arom}), 124.8 (C_{arom}), 124.6 (C_{arom}), 124.5 (C_{arom}), 124.4 (C_{arom}), 123.5 (C_{arom}), 123.4(C_{arom}), 81.7 (**C**HCH_3), 81.5 (**C**HCH_3), 65.1 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 64.5 (**C**$HCH(CH_3)_2$), 61.2 (**C**$(CH_3)_3$), 60.6 (**C**$(CH_3)_3$), 51.7 (OCH_3), 33.7 (**C**$H(CH_3)_2$), 33.3 (**C**$H(CH_3)_2$), 27.9 ((**C**$H_3)_3$), 22.2 ((**C**$H_3)_2$), 21.8 ((**C**$H_3)_2$), 20.6 ((**C**$H_3)_2$), 20.5 ((**C**$H_3)_2$), 19.0 (CH**C**H_3), 18.4 (CH**C**H_3)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+Na]^+$: 453.2353 ; Found: 453.2351

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-(pyren-1-yl)propyl)-*O*-(hexyl)hydroxylamine **ALC24**

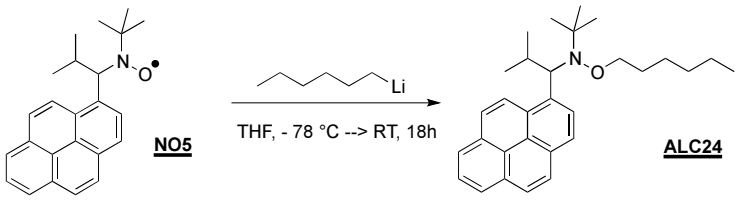


Figure V. 30.Synthesis of ALC24

Under an inert atmosphere, hexyllithium (0.34 mL, 0.78 mmol, 2.3 M in hexane) was added dropwise at -78°C to a deoxygenated solution of nitroxide (**NO5)** (0.56 g, 1.6 mmol), in THF (10 mL). After 18h of stirring at room temperature, the mixture was quenched in water at 0°C. After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with Et_2O (3 X 10 mL). Combined organic phases were washed with brine (10 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 95:5). **ALC24** (0.28 g, 84 %) was obtained as yellow solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 8.68 (d, J = 8.3 Hz, H_{arom}), 8.35 (d, J = 8.8 Hz, H_{arom}), 8.18-7.95 (m, H_{arom}), 4.69 (d, J = 10.1 Hz, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 4.17 (q, J = 7.0 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2$), 3.94 (q, J = 6.8 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2$), 2.53-2.47 (m, C**H**$(CH_3)_2$), 1.77-1.69 (m, $CH_2C\mathbf{H_2}CH_3$), 1.50-1.36 (m, $C\mathbf{H_2}C\mathbf{H}_2C\mathbf{H_2}$ and $CH_2C\mathbf{H_3}$) 1.0-0.86 (m, $(C\mathbf{H_3})_3$ and $(C\mathbf{H_3})_2$), 0.49 (d, J = 6.6 Hz, $(C\mathbf{H_3})_2$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 138.2 (C_{arom}), 131.5 (C_{arom}), 129.7 (C_{arom}), 129.4 (C_{arom}), 128.4 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 126.6 (C_{arom}), 125.6 (C_{arom}), 125.2 (C_{arom}), 124.9 (C_{arom}), 124.7 (C_{arom}),

124.5 (C_{arom}), 124.4 (C_{arom}), 123.5 (C_{arom}), 76.7 (O**C**H_2), 64.6 (**C**HCH(CH_3)$_2$), 60.3 (**C**(CH_3)$_3$), 33.3 (**C**H(CH_3)$_2$), 32.0 (**C**H_2), 29.2 (**C**H_2), 27.7 ((**C**H_3)$_3$), 26.3 (**C**H_2), 22.7 (**C**H_2CH_3), 22.4 ((**C**H_3)$_2$), 20.5 ((**C**H_3)$_2$), 14.1 (CH_2**C**H_3)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+Na]^+$: 454.2353 ; Found: 454.2351

II. 2. 4. Chromophore naphthalene in position 2 with a CH_2 spacer

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(3-methyl-1-(naphthalen-2-yl)butan-2-yl)nitroxide **NO6**

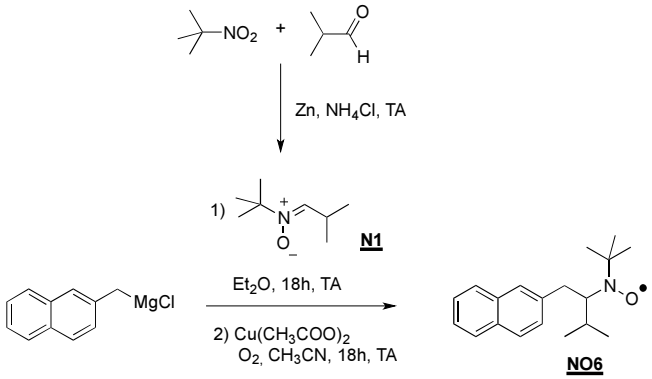


Figure V. 31. Synthesis of NO6

Under an inert atmosphere, (2-Naphthalenylmethyl)magnesium bromide 0.25 M in Et_2O (17 mL, 4.2 mmol) was added dropwise at -20°C to a deoxygenated solution of **N1** (0.50 g, 3.5 mmol), in anhydrous Et_2O (10 mL). After 18h of stirring at room temperature, the mixture was quenched in water at 0°C and then extracted with Et_2O (3 X 10 mL). Combined organic phases were washed with brine (20 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After filtration and concentration under vacuum, the oily residue was dissolved in CH_3CN (30 mL) and O_2 was bubbled into the solution for 18h in the presence of catalytic amount of copper diacetate. Mixture was filtered off over silica gel, which was rinsed with CH_2Cl_2 (2 X 30 mL). After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **NO6** (0.6 g, 61 %) was obtained as an orange/red solid.

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 285.2087 ; Found: 285.2088

EPR: a_N = 13.9, g = 2.00603.

Anal Calcd for $C_{19}H_{26}NO^{\bullet}$: C, 80.24; H, 9.21; N, 4.91; O, 5.63. Found: C, 80.52; H, 9.03; N, 4.73; O, 5.40

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(3-methyl-1-(naphthalen-2-yl)butan-2-yl)-*O*-(1-phenylethyl)hydroxylamine **ALC25**

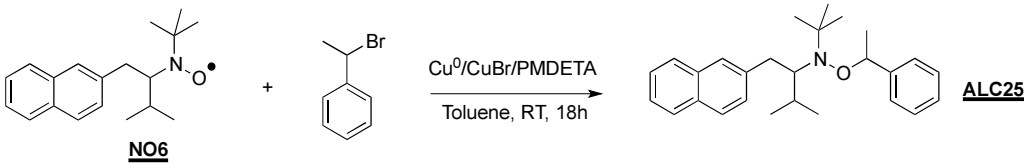


Figure V. 32. Synthesis of ALC25

To a solution of nitroxide **NO6** (0.40 g, 1.4 mmol), (1-bromoethyl)benzene (0.26 mL, 2.1 mmol) in toluene (5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.31 g, 2.1 mmol), copper (0.17 g, 2.1 mmol) and PMDETA (0.9 mL, 4.2 mmol) in toluene (5 mL). After 18 h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **ALC25** (0.33 g, 57 %) was obtained as an uncolored oil.

In the reason of complex NMR spectra at 300 K, NMR was made on a 600 MHz apparatus at 260 K. The molecule contains 2 diastereosimers (73 % of dia_1 and 27 % of dia_2). Each diastereoismer is composed of 2 rotational conformers $conf_1$ and $conf_2$ for dia_1 and $conf_3$ and $conf_4$ for dia_2.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): 7.85-7.02 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 5.03 (q, J = 6.5 Hz, dia_2-$conf_3$, C**H**CH_3), 4.86 (q, J = 6.9 Hz, dia_2-$conf_4$, C**H**CH_3), 4.82 (q, J = 6.7 Hz , dia_1-$conf_2$, C**H**CH_3), 4.78 (q, J = 6.7 Hz , dia_1-$conf_1$, C**H**CH_3), 3.68 (dd, J = 2.2 Hz, J = 15.9 Hz, dia_1-$conf_2$, C**H$_2$**CH), 3.46 (dd, J = 3.0 Hz, J = 15.1 Hz, dia_1-$conf_1$, C**H$_2$**CH), (dd, J = 2.8 Hz, J = 15.9 Hz, dia_1-$conf_1$, C**H$_2$**CH), 3.19 (td, J = 3.0 Hz, J = 7.9 Hz, dia_2-$conf_3$, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.05 (td, J = 3.2 Hz, J = 10.5 Hz, dia_1-$conf_2$, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.03-3.02 (m, dia_1-$conf_4$, C**H$_2$**CH), 2.95 (td, J = 7.1 Hz, J = 9.9 Hz, dia_1-$conf_1$, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.88 (dd, J = 7.5 Hz, J = 16.1 Hz, dia_2-$conf_4$, C**H$_2$**CH), 2.84 (dd, J = 7.5 Hz, J = 16.1 Hz, dia_1-$conf_2$, C**H$_2$**CH), 2.81-2.77 (m, dia_2-$conf_4$, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.63 (dd, J = 2.8 Hz, J =

10.9 Hz, dia$_2$-conf$_3$, C**H$_2$**CH), 2.55 (dd, J = 7.3 Hz, J = 19.3 Hz, dia$_1$-conf$_1$, C**H$_2$**CH), 2.50 (d, J = 12.9 Hz, dia$_2$-conf$_3$, C**H$_2$**CH), 2.42-2.40 (m, dia$_2$-conf$_4$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.90-1.84 (m, dia$_2$-conf$_3$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.76 (d, J = 6.5 Hz, dia$_2$-conf$_4$, CHC**H$_3$**), 1.60 (d, J = 6.7 Hz, dia$_2$-conf$_3$, CHC**H$_3$**), 1.59 (d, J = 6.5 Hz, dia$_1$-conf$_2$, CHC**H$_3$**), 1.52 (d, J = 6.5 Hz, dia$_1$-conf$_1$, CHC**H$_3$**), 1.22 (d, J = 6.3 Hz, dia$_2$-conf$_4$, (C**H$_3$**)$_2$), 1.15 (s, dia$_1$, (C**H$_3$**)$_3$), 1.12 (d, J = 6.7 Hz, dia$_1$-conf$_2$, (C**H$_3$**)$_2$), 1.06 (d, J = 7.3 Hz, dia$_2$-conf$_4$, (C**H$_3$**)$_2$), 1.0 (d, J = 7.1 Hz, dia$_2$-conf$_3$, (C**H$_3$**)$_2$), 0.95 (d, J = 6.7 Hz, dia$_2$-conf$_3$, (C**H$_3$**)$_2$), 0.89-0.91 (m, dia$_1$-conf$_1$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 0.84 (s, dia$_2$, (C**H$_3$**)$_3$), 0.83 (d, J = 7.1 Hz, dia$_1$-conf$_2$, (C**H$_3$**)$_2$), 0.80 (d, J = 6.7 Hz, dia$_1$-conf$_1$, (C**H$_3$**)$_2$), 0.49 (d, J = 6.5 Hz, dia$_1$-conf$_1$, (C**H$_3$**)$_2$)

^{13}C NMR (CDCl$_3$, 150 MHz): 146.6 (C$_{arom}$), 145.9 (C$_{arom}$), 145.0 (C$_{arom}$), 144.8 (C$_{arom}$), 144.3 (C$_{arom}$), 140.6 (C$_{arom}$), 140.5 (C$_{arom}$), 139.9 (C$_{arom}$), 135.6 (C$_{arom}$), 133.6 (C$_{arom}$), 133.5 (C$_{arom}$), 133.4 (C$_{arom}$), 133.3 (C$_{arom}$), 131.7 (C$_{arom}$), 131.6 (C$_{arom}$), 128.9 (C$_{arom}$), 128.8 (C$_{arom}$), 128.7 (C$_{arom}$), 128.5 (C$_{arom}$), 128.4 (C$_{arom}$), 128.3 (C$_{arom}$), 128.2 (C$_{arom}$), 128.2 (C$_{arom}$), 128.1 (C$_{arom}$), 128.1 (C$_{arom}$), 128.0 (C$_{arom}$), 128.0 (C$_{arom}$), 127.9 (C$_{arom}$), 127.8 (C$_{arom}$), 127.7 (C$_{arom}$), 127.6 (C$_{arom}$), 127.5 (C$_{arom}$), 127.5 (C$_{arom}$), 127.4 (C$_{arom}$), 127.4 (C$_{arom}$), 127.3 (C$_{arom}$), 127.2 (C$_{arom}$), (C$_{arom}$), 127.1 (C$_{arom}$), 127.0, (C$_{arom}$), 126.9 (C$_{arom}$), 126.8 (C$_{arom}$), 126.8 (C$_{arom}$),126.7 (C$_{arom}$), 126.4 (C$_{arom}$), 126.1 (C$_{arom}$), 126.0 (C$_{arom}$), 125.9 (C$_{arom}$), 125.8 (C$_{arom}$), 125.7 (C$_{arom}$), 125.6 (C$_{arom}$), 125.1 (C$_{arom}$), 125.0 (C$_{arom}$), 125.0 (C$_{arom}$), 124.9 (C$_{arom}$), 81.7 (**C**HCH$_3$), 81.7 (**C**HCH$_3$), 80.7 (**C**HCH$_3$), 67.0 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 66.7 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 66.1 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 65.7 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 60.9 (**C**(CH$_3$)$_3$), 60.3 (**C**(CH$_3$)$_3$), 60.2 (**C**(CH$_3$)$_3$), 60.1 (**C**(CH$_3$)$_3$), 37.2 (**C**H$_2$CH), 36.6 (**C**H$_2$CH), 36.2 (**C**H$_2$CH), 35.9 (**C**H$_2$CH), 35.5 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 34.4 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 28.5 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 28.3 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 27.6 ((**C**H$_3$)$_3$), 27.5 ((**C**H$_3$)$_3$), 27.4 ((**C**H$_3$)$_3$), 27.3 ((**C**H$_3$)$_3$), 24.5 (CH**C**H$_3$), 23.7 (CH**C**H$_3$), 23.4 ((**C**H$_3$)$_2$), 23.2 ((**C**H$_3$)$_2$), 22.6 (CH**C**H$_3$), 22.2 (CH**C**H$_3$), 21.9 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.7 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.6 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.3 ((**C**H$_3$)$_2$), 20.6 ((**C**H$_3$)$_2$), 20.1 ((**C**H$_3$)$_2$).

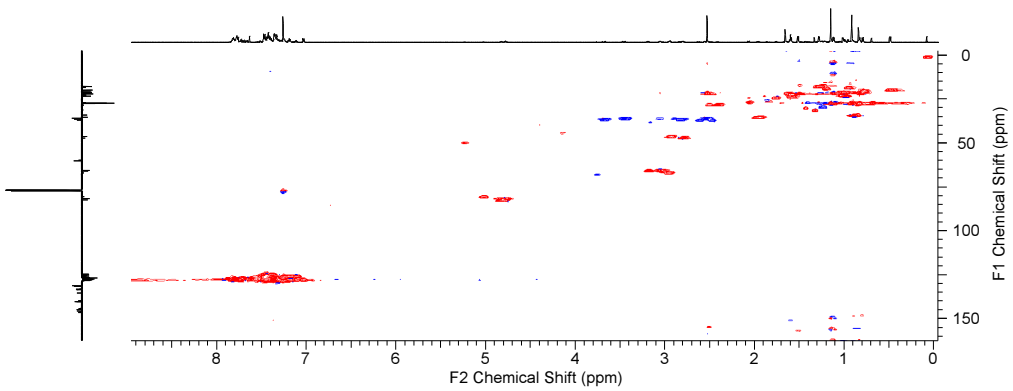


Figure V. 33. HSQC spectrum of ALC25

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 390.2791 ; Found: 390.2790

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(3-methyl-1-(naphthalen-2-yl)butan-2-yl)-*O*-(1-methoxycarbonylethyl)hydroxylamine **ALC26**

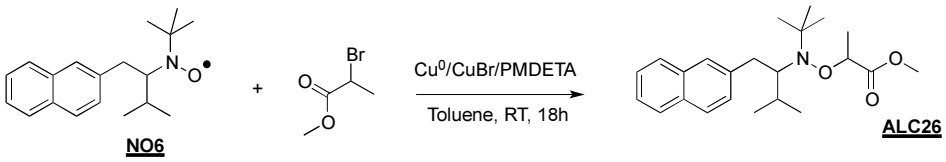


Figure V. 34. Synthesis of ALC26

To a deoxygenated solution of **NO6** (0.50 g, 1.8 mmol), methyl 2-bromopropionate (0.30 mL, 2.6 mmol) in toluene (7.5 mL) was added to a deoxygenated mixture of copper bromide (0.38 g, 2.6 mmol), copper (0.17 g, 2.6 mmol) and PMDETA (1.1 mL, 5.4 mmol) in toluene (7.5 mL). After 18h of stirring at room temperature, the mixture was diluted with Et_2O and then washed several times with water to extract copper-based compounds. Organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane:EtOAc = 90:10). **ALC26** (0.44 g, 67 %) was obtained as a white solid.

In the reason of complex NMR spectra at 300 K, NMR was made on a 600 MHz apparatus at 260 K. The molecule contains 2 diastereosimers (76 % of dia_1 and 24 % of dia_2). Each diastereoismer is composed of 2 rotational conformers $conf_1$ and $conf_2$ for dia_1 and $conf_3$ and $conf_4$ for dia_2.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): 7.83-7.33 (m, H_{arom}, dia_1 and dia_2), 4.60 (q, J = 7.0 Hz , dia_2-$conf_4$, C**H**CH_3), 4.49 (q, J = 7.0 Hz , dia_2-$conf_3$, C**H**CH_3), 4.47 (q, J = 7.0 Hz , dia_1-$conf_2$, C**H**CH_3), 4.40 (q, J = 7.0 Hz , dia_1-$conf_1$, C**H**CH_3), 3.87 (s, dia_2-$conf_3$, OC**H$_3$**), 3.80 (s, dia_1-$conf_1$, OC**H$_3$**), 3.77 (s, dia_2-$conf_4$, OC**H$_3$**) 3.76 (s, dia_1-$conf_2$, OC**H$_3$**), 3.62 (dd, J = 2.8 Hz, J = 15.9 Hz, dia_1-$conf_1$, C**H$_2$**CH), 3.57 (d, J = 15.1 Hz, dia_1-$conf_2$, C**H$_2$**CH), 3.20 (td, J = 2.4 Hz, J = 8.1 Hz, dia_1-$conf_2$, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 3.11 (td, J = 3.2 Hz, J = 7.9 Hz, dia_1-$conf_1$, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.98 (dd, J = 2.8 Hz, J = 9.9 Hz, dia_2-$conf_4$, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.91 (dd, J = 7.9 Hz, J = 15.9 Hz, dia_1-$conf_1$, C**H$_2$**CH), 2.87-2.85 (m, dia_2-$conf_4$, C**H$_2$**CH), 2.84 (dd, J = 2.2 Hz, J = 10.9 Hz, dia_2-$conf_3$, NC**H**$CH(CH_3)_2$), 2.77 (dd, J = 8.2 Hz, J = 15.9 Hz, dia_1-$conf_2$, C**H$_2$**CH), 2.72 (d, J = 2.2 Hz, J = 13.5 Hz, dia_2-$conf_3$,

C**H**$_2$CH), 2.64 (d, J = 10.9 Hz, J = 13.3 Hz, dia$_2$-conf$_3$, C**H**$_2$CH), 2.45 (st, J = 6.7 Hz, dia$_2$-conf$_4$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 2.40 (st, J = 6.9 Hz, dia$_2$-conf$_3$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.78 (st, J = 6.7 Hz, dia$_1$-conf$_2$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.61 (d, J = 7.1 Hz, dia$_2$-conf$_4$, CHC**H**$_3$), 1.49 (d, J = 7.1 Hz, dia$_1$-conf$_2$, CHC**H**$_3$), 1.53 (st, J = 6.7 Hz, dia$_1$-conf$_1$, C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.42 (d, J = 7.1 Hz, dia$_1$-conf$_1$, CHC**H**$_3$), 1.39 (d, J = 6.9 Hz, dia$_2$-conf$_3$, CHC**H**$_3$), 1.23 (d, J = 6.7 Hz, dia$_2$-conf$_3$, (C**H**$_3$)$_2$), 1.14 (s, dia$_1$, (C**H**$_3$)$_3$), 1.13 (s, dia$_2$, (C**H**$_3$)$_3$), 1.12 (d, J = 6.8 Hz, dia$_2$-conf$_4$, (C**H**$_3$)$_2$), 1.07 (d, J = 7.0 Hz, dia$_2$-conf$_4$, (C**H**$_3$)$_2$), 1.05 (d, J = 7.0 Hz, dia$_2$-conf$_3$, (C**H**$_3$)$_2$), 1.04 (d, J = 6.7 Hz, dia$_1$-conf$_2$, (C**H**$_3$)$_2$), 0.95 (d, J = 6.7 Hz, dia$_1$-conf$_1$, (C**H**$_3$)$_2$), 0.73 (d, J = 6.3 Hz, dia$_1$-conf$_2$, (C**H**$_3$)$_2$), 0.62 (d, J = 6.7 Hz, dia$_1$-conf$_1$, (C**H**$_3$)$_2$)

^{13}C NMR (CDCl$_3$, 150 MHz): 175.4 (CH**C**=O), 175.3 (CH**C**=O), 174.1 (CH**C**=O), 174.0 (CH**C**=O), 140.3 (C$_{arom}$), 139.8 (C$_{arom}$), 139.7 (C$_{arom}$), 139.2 (C$_{arom}$), 133.3 (C$_{arom}$), 133.1 (C$_{arom}$), 131.6 (C$_{arom}$), 131.5 (C$_{arom}$), 128.7 (C$_{arom}$), 128.5 (C$_{arom}$), 127.9 (C$_{arom}$), 127.9 (C$_{arom}$), 127.7 (C$_{arom}$), 127.6 (C$_{arom}$), 127.5 (C$_{arom}$), 127.4 (C$_{arom}$), 127.3 (C$_{arom}$), 127.3 (C$_{arom}$), 127.1 (C$_{arom}$), 126.9 (C$_{arom}$), 126.6 (C$_{arom}$), 126.4 (C$_{arom}$), 125.8 (C$_{arom}$), 125.7 (C$_{arom}$), 125.0 (C$_{arom}$), 125.6 (C$_{arom}$), 125.4 (C$_{arom}$), 125.0 (C$_{arom}$), 124.8 (C$_{arom}$), 124.7 (C$_{arom}$), 81.2 (**C**HCH$_3$), 80.9 (**C**HCH$_3$), 80.8 (**C**HCH$_3$), 79.9 (**C**HCH$_3$), 67.0 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 66.7 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 65.8 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 65.4 (**C**HCH(CH$_3$)$_2$), 60.9 (**C**(CH$_3$)$_3$), 60.7 (**C**(CH$_3$)$_3$), 60.1 (**C**(CH$_3$)$_3$), 51.8 (O**C**H$_3$), 51.7 (O**C**H$_3$), 51.7 (O**C**H$_3$), 36.4 (**C**H$_2$CH), 36.2 (**C**H$_2$CH), 35.8 (**C**H$_2$CH), 35.7 (**C**H$_2$CH), 34.6 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 34.5 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 28.4 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 28.2 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 27.2 ((**C**H$_3$)$_3$), 27.1 ((**C**H$_3$)$_3$), 27.0 ((**C**H$_3$)$_3$), 23.3 ((**C**H$_3$)$_2$), 23.1 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.1 ((**C**H$_3$)$_2$), 21.0 ((**C**H$_3$)$_2$), 20.6 ((**C**H$_3$)$_2$), 20.4 ((**C**H$_3$)$_2$), 19.2 ((**C**H$_3$)$_2$), 18.8 ((**C**H$_3$)$_2$), 18.5 (CH**C**H$_3$), 18.3 (CH**C**H$_3$), 17.6 (CH**C**H$_3$), 17.3 (CH**C**H$_3$)

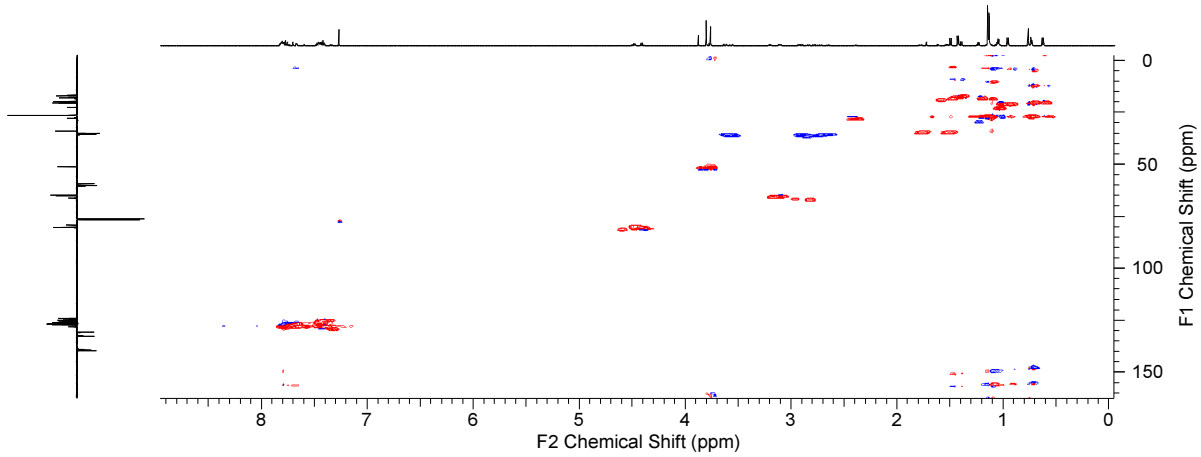


Figure V. 35. HSQC spectrum of ALC26

HRMS (ESI): Calcd. for [M+H]$^+$: 372.2533 ; Found: 372.2528

- Synthesis of *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(3-methyl-1-(naphthalen-2-yl)butan-2-yl)-*O*-(hexyl)hydroxylamine **ALC27**

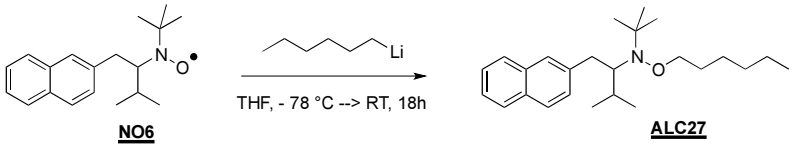


Figure V. 36. Synthesis of ALC27

Under an inert atmosphere, hexyllithium (0.52 mL, 1.2 mmol, 2.3 M in hexane) was added dropwise at -78°C to a deoxygenated solution of **NO6** (0.75 g, 2.6 mmol), in THF (15 mL). After 18h of stirring at room temperature, the mixture was quenched in water at 0°C. After mixing, phases were separated and aqueous phase was extracted with Et_2O (3 X 15 mL). Combined organic phases were washed with brine (15 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Heptane : EtOAc = 90:10). **ALC27** (0.38 g, 87 %) was obtained as an uncolored oil.

In the reason of complex NMR spectra at 300 K, NMR was made on a 600 MHz apparatus at 260 K. The molecule contains 2 rotational conformers $conf_1$ and $conf_2$ (67 % $conf_1$ and 33 % $conf_2$)

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): 7.82-7.39 (m, H_{arom}, $conf_1$ and $conf_2$), 4.10 (dt, J = 6 Hz, J = 8.10 Hz, $conf_2$, OC**H**$_2$), 3.83 (dt, J = 7.0 Hz, J = 8.6 Hz, $conf_1$, OC**H**$_2$), 3.83-3.80 (m, $conf_2$, OC**H**$_2$), 3.67 (dt, J = 6.0 Hz, J = 8.0 Hz, $conf_1$, OC**H**$_2$), 3.31 (dd, J = 3.7 Hz, J = 15.3 Hz, $conf_1$, C**H**$_2$CH), 3.12-3.09 (m, $conf_1$, NC**H**CH$(CH_3)_2$), 2.87-2.84 (m, $conf_2$, NC**H**CH$(CH_3)_2$), 2.82-2.80 (m, $conf_2$, OC**H**$_2$), 2.80 (dd, J = 8.1 Hz, $conf_1$, OC**H**$_2$), 2.39 (st, J = 7.1 Hz, $conf_2$, C**H**$(CH_3)_2$), 1.68 (st, J = 6.9 Hz, $conf_1$, C**H**$(CH_3)_2$), 1.60-1.55 (m, $conf_1$ and $conf_2$, OCH_2C**H**$_2$), 1.41-1.32 (m, $conf_1$ and $conf_2$, C**H**$_2$C**H**$_2CH_3$), 1.14 (d, J = 6.9 Hz, $conf_2$, (C**H**$_3)_2$), 1.09 (s, $conf_1$ and $conf_2$, (C**H**$_3)_3$), 1.04 (d, J = 7.1 Hz, $conf_2$, (C**H**$_3)_2$), 1.02 (d, J = 6.9 Hz, $conf_1$, (C**H**$_3)_2$), 0.92 (t, J = 6.5 Hz, $conf_1$ and $conf_2$, CH_2C**H**$_3$), 0.80 (d, J = 6.5 Hz, $conf_1$, (C**H**$_3)_2$),

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): 140.3 (C_{arom}), 139.8 (C_{arom}), 133.3 (C_{arom}), 133.1 (C_{arom}), 131.5 (C_{arom}), 129.1 (C_{arom}), 128.0 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 127.7 (C_{arom}), 127.6 (C_{arom}), 127.5 (C_{arom}), 127.4 (C_{arom}), 127.4 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 127.0 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 126.0 (C_{arom}), 125.7

(C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 125.4 (C_{arom}), 125.3 (C_{arom}), 124.8 (C_{arom}), 124.7 (C_{arom}), 123.2 (C_{arom}), 75.6 (O**C**H_2), 66.0 (**C**HCH(CH_3)$_2$), 65.9 (**C**HCH(CH_3)$_2$), 60.2 (**C**(CH_3)$_3$), 36.9 (**C**H_2CH), 35.0 (**C**H_2CH), 32.9 (**C**H(CH_3)$_2$), 32.0 (**C**H_2), 31.9 (**C**H_2), 28.9 (**C**H_2), 28.7 (**C**H_2), 28.6 (**C**H(CH_3)$_2$), 26.6 ((**C**H_3)$_3$), 26.1 (**C**H_2), 26.0 (**C**H_2), 22.8 ((**C**H_3)$_2$), 22.7 (**C**H_2CH$_3$), 22.4 ((**C**H_3)$_2$), 20.0 ((**C**H_3)$_2$), 19.8 ((**C**H_3)$_2$), 18.7 (CH_2**C**H_3), 14.2 (CH_2**C**H_3).

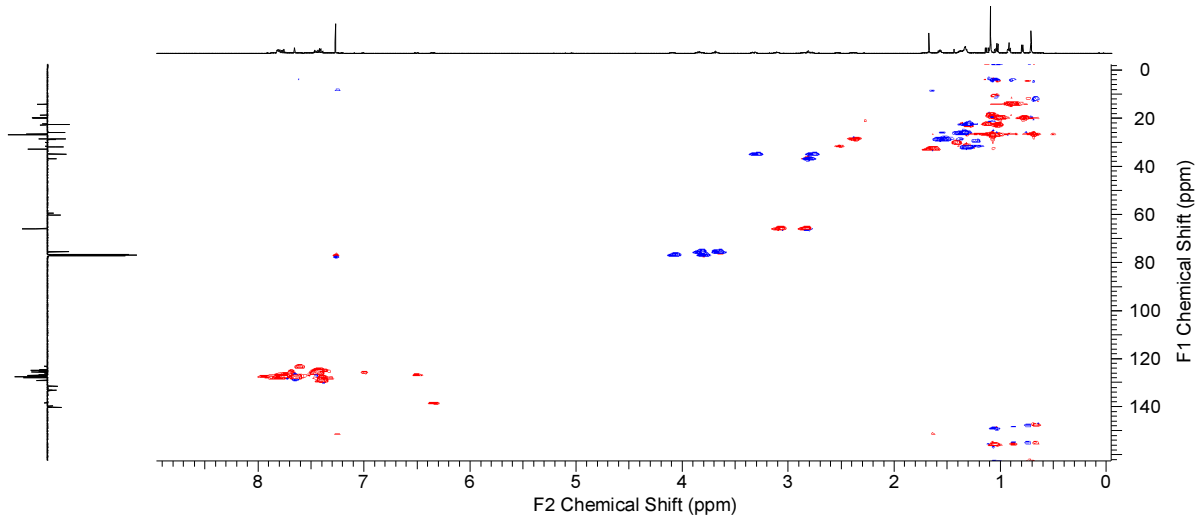


Figure V. 37. HSQC spectrum of ALC27

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 370.3104 ; Found: 370.3107

II. 3. Related to chapter IV

- Synthesis of *N*-(4-benzoylbenzylidene)-2-methylpropan-2-amine oxide **N9**

1a was synthesized as reported by Weinberger and Wagenknecht [2]. **7a** was synthesized as reported by Matsuda [5]. **8a** was synthesized as reported by Huet [6].

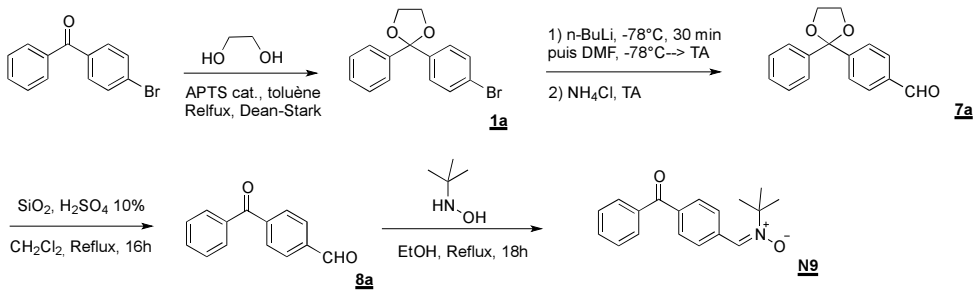


Figure V. 38. Synthesis of N9

Under an inert atmosphere, *tert*-bytulhydroxylamine (2.55 g, 28.6 mmol) was added to a solution of 4-benzoylbenzaldehyde **8a** (3 g, 14.3 mmol) in ethanol (30 mL) and the mixture was stirred at reflux. After 18h of stirring, the reaction mixture was diluted in CH_2Cl_2, washed with HCl 1M (2 X 30 mL), saturated solution of Na_2CO_3 (2 X 30 mL), brine (30 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$ and filtered off. After removal of the solvent at RT under reduced pressure, the crude product was purified by silica gel column flash chromatography (Pentane:Et_2O:CH_2Cl_2 = 25:5:5). **N9** (1.52 g, 38 %) was obtained as a white solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 8.40 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{arom} and C**H**=N^+), 7.87-7.47 (m, H_{arom}), 1.65 (s, $(CH_3)_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 195.9 (**C**=O), 138.3 (C_{arom}), 137.4(C_{arom}), 134.4 (C_{arom}), 132.5 (C_{arom}), 130.2 (C_{arom}), 130.0 (C_{arom}), 129.4 (**C**H=N^+), 128.3 (C_{arom}), 71.7 (**C**$(CH_3)_3$), 28.3 ((**C**$H_3)_3$)

HRMS (ESI): Calcd. for $[M+H]^+$: 282.1489; Found: 282.1489

III. POLYMERIZATION

III. 1. CONVERSION

Conversions were estimated by ^{1}H NMR in $CDCl_3$ and were calculated by the comparison between the relative integrations of vinylic protons and a characteristic group of the monomer and the polymer.

For the styrene monomer this formula was used:

$$Conversion = \frac{I-6}{I-1} \quad \text{(V.1)}$$

I was the signal integration of protons between 6.2 and 7.5 ppm. Normalization at 1 was made on the vinylic proton at 5.8 ppm.

For the *n*-butylacrylate monomer, this formula was used:

$$Conversion = \frac{I-2}{2} \quad \text{(V.2)}$$

I was the signal integration of protons of the carbonyle in α position (4.16 ppm for the CH_2 monomer and 4-4.1 for the poly butylacrylate). Normalization at 1 was made on the vinylic proton at 5.8 ppm.

For the methylmethacrylate monomer, this formula was used:

$$Conversion = \frac{I-3}{3} \quad \text{(V.3)}$$

I was the signal integration of protons of the carbonyle in α position (3.75 ppm for the CH_3 monomer and 3.6-3.7 for the PMMA). Normalization at 1 was made on the vinylic proton at 5.5 ppm.

III. 2. RELATED TO CHAPTER II

Polymerization of *n*-butyl-acrylate and MMA

A solution of monomer (2.5 mL), alkoxyamine **ALC9** (50 mg, 0.12 mmol, theoretical molar mass = 20000 $g.mol^{-1}$) in DMF (2.5 mL) was deoxygenated in a glass vial during 15 minutes. Then the vial was stirred under Rayonet irradiation. Conversions were estimated by ^1H NMR in $CDCl_3$. Molar masses and dispersities were measured by GPC.

III. 3. RELATED TO CHAPTER III

Polymerization of *n*-butyl-acrylate under UV-Vis irradiation

- A solution of monomer (2.5 mL), alkoxyamine **ALC16** (50 mg, 0.12 mmol, theoretical molar mass = 20000 $g.mol^{-1}$) in DMF (2.5 mL) was deoxygenated in a glass flask during 15 minutes in a flow system. Then the system was irradiated under LC8 UV irradiation (200-400 nm, $3{,}6.10^4$ $\mu W.cm^2$). Conversions were estimated by ^1H NMR in $CDCl_3$. Molar masses and dispersities were measured by GPC.

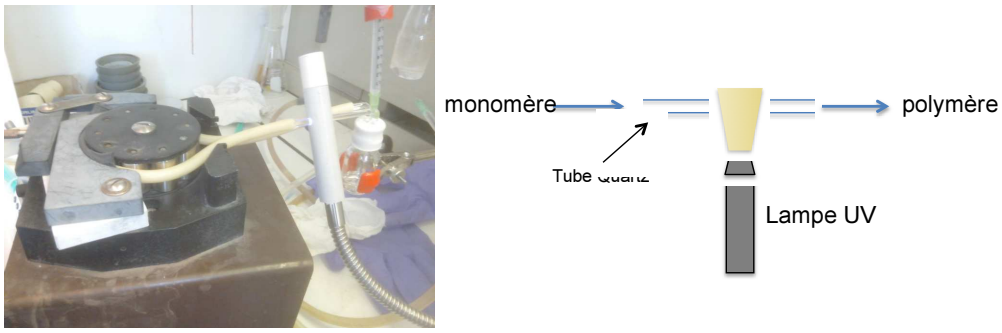


Figure V. 39. Flow system used for the pohotpolymerization with ALC16

- A solution of monomer (1.0 mL) and alkoxyamine **ALC25** (theoretical molar mass = 20000 $g.mol^{-1}$) was deoxygenated in a quartz vial with a flow system during 15 minutes. Then the vial was stirred under Rayonet irradiation. Conversions were estimated by ^1H NMR in $CDCl_3$. Molar masses and dispersities were measured by GPC.

Polymerization of *n*-butyl-acrylate under Visible irradiation

A solution of monomer (2.0 mL), alkoxyamine and **ALC18** (theoretical molar mass = 16000 $g.mol^{-1}$) was deoxygenated in a quartz vial with a flow system during 15 minutes. Then the vial was stirred under LC8 Vis irradiation (>400 nm, Irradiance = $7{,}0.10^5$ $\mu W.cm^2$). Conversions were estimated by ^1H NMR in $CDCl_3$. Molar masses and dispersities were measured by GPC.

III. 4. Related to chapter IV

ESCP, quenching and NMP reactions were performed as reported by Junkers [7]–[9].

III. 4. 1.ESCP reaction at 60°C

All samples consist of 2 mL of styrene solution in a glass vial with appropriate amounts of initiator (AIBN) and nitrone. The prepared solutions were purged with argon for 15 min. Polymerizations of styrene were conducted at 60°C.

III. 4. 2.QUENCHING REACTION

Quenching reaction under irradiation

In a vial, coupled PS (0.05 mmol) was dissolved in toluene (1 mL) before adding TBTH (135 µL, 0.5 mmol) such that the ratio of polymer to quencher was 1 : 100. The solution was irradiated. The solvent was removed by evaporation overnight before the quenched polymer was analyzed by GPC.

Quenching reaction at 125°C

In a 10 mL flask, coupled PS (0.05 mmol) was dissolved in ethylbenzene (1 mL) before adding TBTH (135 µL, 0.5 mmol) such that the ratio of polymer to quencher was 1:100. The solution was heated at 125°C overnight. The solvent was removed by evaporation overnight before the quenched polymer was analyzed by GPC.

III. 4. 3.NMP REACTION

NMP reaction under irradiation

A solution of *n*-butylacrylate (1.0 mL) in 0.5 mL in toluene, coupled PS was deoxygenated in a quartz vial during 15 minutes such that the ratio of polymer to monomer was 1 : 2000. Then the system was irradiated. Conversions were estimated by ^{1}H NMR in $CDCl_3$. Molar masses and dispersities were measured by GPC.

NMP reaction at 110°C

A solution of *n*-butylacrylate (1.0 mL) in 0.5 mL in toluene, coupled PS was deoxygenated in a flask during 15 minutes such that the ratio of polymer to monomer was 1 : 2000. The solution was heated at 110°C. Conversions were estimated by ^{1}H NMR in $CDCl_3$. Molar masses and dispersities were measured by GPC.

IV. BIBLIOGRAPHIE

[1] D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, and P. Tordo, “Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2189–2198, 2011.

[2] M. Weinberger and H. A. Wagenknecht, “Synthesis of a benzophenone C-nucleoside as potential triplet energy and charge donor in nucleic acids,” *Synthesis (Stuttg).*, vol. 44, no. 4, pp. 648–652, 2012.

[3] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, and C. J. Hawker, “Development of a Universal Alkoxyamine for ‘Living’ Free Radical Polymerizations,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 16, pp. 3904–3920, 1999.

[4] H. Suhana and P. C. Srinivasan, “A Facile Synthesis of 1,4-Diacylbenzenes,” *Synth. Commun.*, vol. 33, no. 18, pp. 3097–3102, 2003.

[5] K. Matsuda, G. Ulrich, and H. Iwamura, “Design and synthesis of diphenyldiazomethanes possessing stable aminoxyl radicals: photolytic generation of quartet species and their reaction with C60,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 7, pp. 1581–1588, 1998.

[6] J. M. Conia, M. Pellet, A. Lechevallier, and F. Huet, “Wet silica gel; A convenient reagent for deacetalization,” *Synthesis (Stuttg).*, no. 1, pp. 63–65, 1978.

[7] E. H. H. Wong, T. Junkers, and C. Barner-kowollik, “Enhanced Spin Capturing Polymerization : An Efficient and Versatile Protocol for Controlling Molecular Weight Distributions,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, pp. 7273–7279, 2008.

[8] K. Ranieri, M. Conradi, P. Y. Chavant, V. Blandin, C. Barner-Kowollik, and T. Junkers, “Enhanced Spin-capturing polymerization and radical coupling mediated by cyclic nitrones,” *Aust. J. Chem.*, vol. 65, no. 8, pp. 1110–1116, 2012.

[9] T. Junkers, E. H. H. Wong, M. H. Stenzel, and C. Barner-Kowollik, “Formation efficiency of ABA blockcopolymers via enhanced spin capturing polymerization (ESCP): Locating the alkoxyamine function,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 14, pp. 5027–5035, 2009.

Photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes: synthèse d'alcoxyamines photosensibles, études mécanistiques et applications

Résumé: La photopolymérisation radicalaire contrôlée (P2RC) est un domaine en plein essor en science des matériaux. En effet, ce procédé permet d'envisager la synthèse de polymères à architecture complexe dans des conditions douces et constitue une approche de choix pour élaborer des couches de polymères microstructurées. Dans ce contexte, l'extension des techniques RAFT, ATRP et NMP à un mode photochimique est principalement étudiée. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés en particulier à la technique de NMP2 (Nitroxide Mediated Phototopolymerization). Typiquement nous avons préparé des alcoxyamines photosensibles pour un contrôle de la polymérisation sous irradiation. Une attention spéciale a été portée sur la compréhension du mécanisme régissant le procédé et sur des relations structure/réactivité. De plus les meilleurs candidats ont été testés en NMP2 et plus particulièrement pour la conception de motifs structurés de polymères sur surface. Enfin, de nouvelles approches ont été explorées pour effectuer une NMP2 avec notamment l'ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization).

Mot clé: nitroxyde, alcoxyamine, irradiation, photodissociation sélective, mécanisme, β-fragmentation, photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, modification de surface.

Nitroxide Mediated PhotoPolymerization : photosensitive alkoxyamine synthesis, mechanistic studies and applications

Abstract: Controlled radical photopolymerization represents a rapidly emerging field in material science. This process is characterized by important advantages and provides the possibility to prepare complex polymer architectures in mild conditions such as patterns. In recent years, the development of controlled radical photopolymerizations, such as RAFT, ATRP and NMP, is recognized as particularly interesting and powerful. In this context, we focused our research to the development of the NMP2 polymerization. In line with this research context, the topic of this thesis was to prepare alkoxyamines for a photochemical control. Particular attention has been focused on understanding the mechanism governing the process and structure/reactivity relationships. In addition, the best candidates were tested in NMP2 process and more particularly to the preparation of polymer patterns on surface. Finally, new approaches have been explored to perform NMP2 such as ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization).

Keywords: nitroxide, alkoxyamine, irradiation, selective photodissociation, mechanism, β-fragmentation, nitroxide mediated photopolymerization, pattern

Photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes: synthèse d'alcoxyamines photosensibles, études mécanistiques et applications

Résumé: La photopolymérisation radicalaire contrôlée (P2RC) est un domaine en plein essor en science des matériaux. En effet, ce procédé permet d'envisager la synthèse de polymères à architecture complexe dans des conditions douces et constitue une approche de choix pour élaborer des couches de polymères microstructurées. Dans ce contexte, l'extension des techniques RAFT, ATRP et NMP à un mode photochimique est principalement étudiée. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés en particulier à la technique de NMP2 (Nitroxide Mediated Phototopolymerization). Typiquement nous avons préparé des alcoxyamines photosensibles pour un contrôle de la polymérisation sous irradiation. Une attention spéciale a été portée sur la compréhension du mécanisme régissant le procédé et sur des relations structure/réactivité. De plus les meilleurs candidats ont été testés en NMP2 et plus particulièrement pour la conception de motifs structurés de polymères sur surface. Enfin, de nouvelles approches ont été explorées pour effectuer une NMP2 avec notamment l'ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization).

Mot clé: nitroxyde, alcoxyamine, irradiation, photodissociation sélective, mécanisme, β-fragmentation, photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, modification de surface.

Nitroxide Mediated PhotoPolymerization : photosensitive alkoxyamine synthesis, mechanistic studies and applications

Abstract: Controlled radical photopolymerization represents a rapidly emerging field in material science. This process is characterized by important advantages and provides the possibility to prepare complex polymer architectures in mild conditions such as patterns. In recent years, the development of controlled radical photopolymerizations, such as RAFT, ATRP and NMP, is recognized as particularly interesting and powerful. In this context, we focused our research to the development of the NMP2 polymerization. In line with this research context, the topic of this thesis was to prepare alkoxyamines for a photochemical control. Particular attention has been focused on understanding the mechanism governing the process and structure/reactivity relationships. In addition, the best candidates were tested in NMP2 process and more particularly to the preparation of polymer patterns on surface. Finally, new approaches have been explored to perform NMP2 such as ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization).

Keywords: nitroxide, alkoxyamine, irradiation, selective photodissociation, mechanism, β-fragmentation, nitroxide mediated photopolymerization, pattern