

Aix-Marseille Université

École doctorale des Sciences Chimiques de Marseille

**THÈSE**

Présentée et soutenue publiquement le 16 juillet 2019 par

**Anna LIN**

Pour obtenir le grade de

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

**Nitroxide-Mediated Photo-Polymerization :  
Synthèse, étude et utilisation  
d'alcoxyamines photosensibles de TMIO**

Directeur de thèse : Dr. Didier Gigmès

Encadrant : Dr. Jean-Louis Clément

Devant un jury composé de :

**Pr. Pier STIPA**, *Università Politecnica delle Marche*

**Rapporteur**

**Dr. Olivier SOPPERA**, *Université de Haute-Alsace*

**Rapporteur**

**Pr. Laurence CHARLES**, *Aix-Marseille Université*

**Examineur**

**Dr. Didier GIGMES**, *Aix-Marseille Université*

**Directeur de thèse**

**Dr. Jean-Louis CLEMENT**, *Aix-Marseille Université*

**Encadrant - Invité**



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité (CROPS) de l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR) située dans les locaux d'Aix-Marseille Université (AMU).

Je souhaite tout d'abord remercier Dr Didier GIGMES, directeur de l'équipe pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je tiens à le remercier pour son temps et son suivi attentif de mon travail. Je voudrais également exprimer ma reconnaissance envers Dr Jean-Louis CLÉMENT qui m'a soutenue tout au long de cette thèse et qui a su m'accorder sa confiance pour la gestion du travail.

J'aimerais aussi remercier les membres du jury Pr Laurence CHARLES pour avoir accepté de présider le jury de thèse mais aussi les rapporteurs Messieurs Olivier SOPPERA, Directeur de recherche à l'Université de Haute-Alsace et Pier-Luigi STIPA, Professeur à l'Université Polytechnique des Marches pour avoir accepté de juger méthodiquement ce mémoire.

Je souhaite remercier toutes les personnes suivantes, avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger tout au long de la thèse :

Les membres de l'équipe : M. Laurent AUTISSIER, Dr Frédéric DUMUR, Dr Yohann GUILLANEUF, Dr Cathy LEFAY, Dr Kamel MABROUK, Dr Sébastien MARIA, Dr Malek NECHAB, Dr Trang PHAN, Dr Marion ROLLET et Dr Thomas TRIMAILLE, merci pour les discussions le midi ou dans le couloir, pour les conseils mais aussi pour les encouragements.

Mon voisin de paillasse (pendant un temps court), Dr Anthony KERMAGORET, pour les discussions scientifiques, sportives et culinaires et merci de m'avoir remonté le moral quand ça n'allait pas.

Le directeur de l'école doctorale, le Pr Thierry CONSTANTIEUX et Corinne ESQUIVA pour leur accompagnement pendant la thèse et pour les formations proposées. Merci Corinne pour votre sourire et votre gentillesse.

Les gestionnaires de l'ICR, Nathalie BLANCHI, Julia BOUSSAT et Marie-Thérèse VIALLE pour leur disponibilité, leur réactivité et leur gentillesse, vous êtes trop efficaces les filles !

Marine, Slim, Ségolène et David pour m'avoir supportée au quotidien dans le bureau et surtout vers la fin. Merci pour les sorties bouffe, pour les goûters dans le bureau et pour les discussions où nous refaisons le monde ! Merci Sou pour ta bonne humeur, « c'est bientôt le week-end ! »

De grands mercis au Dr Jason MORRIS et au Dr Julien BOSSON pour leurs travaux sur les alcoxyamines et sur la NMP<sup>2</sup>, qui m'ont aidée dans mes travaux. Merci également à tous les autres anciens doctorants et post-doc de l'équipe CROPS : Dr Gwenaëlle BONZI, Dr Élodie

CHAUVET, Dr Elisabetta FEDELI, Dr Adèle FERRAND, Dr Jean-Claude HONORÉ, Dr Hien HO THE, Dr Dao LE, Dr Chloé MOLLET, Dr Kawtar MOUHAT, Dr Vincent PERTICI, Dr Daniel RAKOTONIRINA, Dr Cédric YSACCO, Dr Alexander ZOLLER, j'ai été ravie de croiser votre route, merci pour toutes les discussions scientifiques ou non, pour les verres sur la Plaine et pour les soirées. Je tiens également à remercier Aurélien VEBR, merci d'être comme tu es, j'espère qu'on se recroisera et que ta thèse se passera bien.

Tous les nouveaux doctorants du labo, Damien BRUNEL, Noémie GIL, Sébastien ISSA, Amine KRIAT, Kévin LAUNEY, Guillaume NOIRBENT, Kaouthar OUDOUA, Corentin PIGOT, continuez à faire vivre la vie de l'équipe CROPS et bon courage.

Je souhaite remercier Dr Hugo LINGUA et Pierre NABOKOFF pour m'avoir laissée piquer des produits chimiques au CMO et pour avoir rendu les cinétiques de RPE moins longues.

Merci à ceux qui m'ont entourée pendant ces années : Jean-Arthur pour les journées de chasse récompensées par de bons restaurants, je garderai de bons souvenirs de Marseille en partie grâce à toi. Élodie, Charline, Martine, Fany, Lily, Marie-lo, mes copines du tricot !!! Sans vous, j'aurais vraiment moins bien vécu mes années à Marseille ! J'ai découvert de belles personnes en vous et j'espère que notre amitié ne se terminera pas avec cette page de ma vie qui se tourne. Céline et Thomas, mes amis de longue date, merci de m'avoir soutenue dans mon projet et d'être venus me rendre visite à Marseille.

Merci Pierre de m'avoir aidée à prendre mes marques à Marseille, de m'avoir aidée à traverser cette période malgré la distance et à m'avoir toujours encouragée. J'ai encore plein d'autres choses pour lesquelles je souhaite te remercier !

Enfin, je tiens à remercier mon frère, mon oncle et ma mère. Merci pour votre soutien, merci de m'avoir poussée jusque-là et surtout de m'avoir laissée l'opportunité d'aller aussi loin. Sans vous, tout ça n'aurait pas pu être possible.

# Liste des abréviations

<b>A</b>	Absorbance	<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -diméthylformamide
<b>Acac</b>	Acétylacétone	<b>DMPA</b>	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone
<b>ACN</b>	Acétonitrile	<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>AIBN</b>	Azobisisobutyronitrile	<b>DP</b>	Degré de polymérisation
<b><math>\alpha_C</math></b>	Constante de couplage au carbone	<b>DPAIO</b>	2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yl- <i>N</i> -oxyl
<b><math>\alpha_H</math></b>	Constante de couplage à l'hydrogène	<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b><math>\alpha_N</math></b>	Constante de couplage à l'azote	$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire
<b>AMRP</b>	Aminoxyl-Mediated Radical Polymerization	<b>E605</b>	Ebecryl 605 tripropylène glycol diacrylate
<b>AQ-TMIO</b>	Nitroxyde Anthraquinone-TMIO	<b><math>E_{a,c}</math></b>	Énergie de combinaison
<b>ATRA</b>	Atom Transfer Radical Addition	<b><math>E_{a,d}</math></b>	Énergie d'activation
<b>ATRP</b>	Atom Transfer Radical Polymerization	<b>eq.</b>	Équivalent
<b>a.u.</b>	Arbitrary Unit	<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Éther diéthylique
<b>BDE</b>	Bond Dissociation Energy	<b>EtOH</b>	Éthanol
<b>BDT</b>	<i>N,N</i> -diéthylthiocarbamate de benzyle	<b>F</b>	Fluorescence
<b>Bu</b>	Butyl	<b>h</b>	Constante de Planck
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme deutéré	<b>HAT</b>	Hydrogen Atom Transfer
<b>CMRP</b>	Cobalt-Mediated Radical Polymerization	<b>HPLC</b>	High Pressure Liquid Chromatography
<b>CPEC</b>	<i>S</i> -2-cyano-2-propyl- <i>O</i> -ethyl xanthate	<b>HRMS</b>	High Resolution Mass Spectrometry
<b>CROPS</b>	Chimie Radicalaire et Organique et Polymères de Spécialité	<b>IC</b>	Intern Conversion
<b>CSIRO</b>	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation	<b>ICR</b>	Institut de Chimie Radicalaire
<b>Cu</b>	Cuivre	<b>I<sub>p</sub></b>	Indice de polymérisation
<b>CuBr</b>	Bromure de cuivre	<b>IS2M</b>	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse
<b>DBDS</b>	disulfide de dibenzoyl	<b>ISC</b>	Inter System Crossing
<b>DBNO</b>	Di- <i>tert</i> -butyl nitroxide	<b>IR</b>	infrarouge
<b>DBTTC</b>	dibenzyl trithiocarbonate	<b>IT(R)P</b>	Iodine Transfer (Radical) Polymerization
<b>DCM</b>	dichlorométhane	<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
		<b><math>k_{act}</math></b>	Constante d'activation
		<b><math>k_{add}</math></b>	Constante d'addition
		<b><math>k_c</math></b>	Constante de couplage
		<b><math>k_d</math> ou <math>k_{diss}</math></b>	Constante de dissociation

$k_{deact}$	Constante de désactivation	<b>PC</b>	Polymérisation contrôlée
$k_p$	Constante de polymérisation	<b>1-PEPDTA</b>	1-phényléthyl phényldithioacétate
$k_t$	Constante de terminaison	<b>PET</b>	Photo-induced Electron Transfer
$\lambda_{max}$	Longueur d'onde d'absorption maximale	<b>PFMA</b>	méthacrylate de pentafluoropropyl
<b>LED</b>	Diode électroluminescente	<b>PI</b>	Photo-initiator
<b>MA</b>	Méthyl acrylate	<b>PMA</b>	Polyméthylacrylate
<b>MADIX</b>	Macromolecular Design via the Interexchange of Xanthate	<b>PMDETA</b>	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentaméthyl- diéthylènetriamine
<b>MAMA-SG1</b>	BlocBuilder MA <sup>®</sup>	<b>P<sub>n</sub></b>	Polymère de n monomères
<b>m-CPBA</b>	<i>meta</i> -Chloroperoxybenzoic acid	<b>PRC</b>	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
<b>MeMgI</b>	Iodure de méthylmagnésium	<b>PS</b>	Photosensibilisateur
<b>Me<sub>6</sub>TREN</b>	Tris[2-(diméthyl- amino)éthyl]amine	<b>PS</b>	Polystyrène
<b>MMA</b>	Méthyl méthacrylate	<b>PTH</b>	10-phénylphénolthiazine
<b>Mn</b>	Masse molaire en nombre	<b>PTZ</b>	phénolthiazine
<b>Mw</b>	Masse molaire en poids	<b>PV</b>	Polymérisation vivante
$\nu$	Fréquence de l'onde électromagnétique	<b>PXEP</b>	2-((Phénoxy carbonothioyl)thio)éthyl propanoate
<b>Naph-TMIO</b>	Naphtalène-TMIO	<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>NiPAM</b>	<i>N</i> -Isopropylacrylamide	<b>RAFT</b>	Reversible Addition- Fragmentation chain Transfer
<b>NMP</b>	Nitroxide-Mediated Polymerization	<b>RDRP</b>	Reversible-Deactivation Radical Polymerization
<b>NMP<sup>2</sup></b>	Nitroxide-Mediated PhotoPolymerization	<b>RITP</b>	Reverse Iodine Transfer Polymerization
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance	<b>RPE</b>	Résonance Paramagnétique Électronique
<b>n.p.</b>	no polymerization	<b>rt ou RT</b>	room temperature
$\phi$	Rendement quantique	<b>S<sub>0</sub></b>	État fondamental singulet
$\phi_F$	Rendement quantique de la fluorescence	<b>S<sub>1</sub></b>	État excité singulet
$\phi_{IC}$	Rendement quantique de conversion interne	<b>SEC</b>	Size Exclusion Chromatography
$\phi_{ISC}$	Rendement quantique de conversion intersystème	<b>SG1</b>	<i>N-tert</i> -butyl-1-diéthoxy- phosphoryl- <i>N</i> -oxidanyl-2,2- diméthyl-propan-1-amine
$\phi_P$	Rendement quantique de phosphorescence	$\tau$	Durée de vie de l'état excité
<b>P</b>	Phosphorescence	<b>T<sub>1</sub></b>	État excité triplet
<b>PA</b>	Photo-amorceur	<b>t<sub>1/2</sub></b>	Temps de demi-vie
<b>PAN</b>	Polyacrylonitrile		

<b><i>t</i>BuBz</b>	<i>tert</i> -butylbenzène	<b>TIPNO</b>	2,2,5,5-Tétraméthyl-4-
<b><sup>t</sup>BuS</b>	triflate de (4- <i>tert</i> - butylphényl)diphényl sulfonium	<b>THF</b>	phényl-3-azahexane-3-oxyl
<b>TDDFT</b>	Time-Dependant Density Functional Theory	<b>TMIO</b>	Tétrahydrofurane
<b>TEISO</b>	1,1,3,3-tétraéthyl- isoindoline-2-oxyl	<b>TMPTA</b>	tétraméthylisoindoline triméthylolpropane triacylate
<b>Temp.</b>	Température	<b>TPMA</b>	Tris(2-pyridylméthyl)amine
<b>TEMPO</b>	(2,2,6,6-Tétraméthyl- pipéridin-1-yl)oxy	<b>TTDS</b>	Disulfide de tétraéthyluram
<b>TERP</b>	organoTEllurium-mediated living Radical Polymerization	<b>UV</b>	Ultraviolet
		<b>UVA</b>	UltraViolet A (400-315 nm)





# Table des matières

---

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Étude bibliographique .....</b>	<b>3</b>
<b>I Polymérisation radicalaire contrôlée.....</b>	<b>5</b>
I.A Généralités .....	5
I.B Principe de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée .....	6
I.C Historique.....	8
I.D Caractéristiques .....	8
I.E Différentes techniques de PRC.....	10
I.E.1 Polymérisation RAFT .....	10
I.E.2 Polymérisation ATRP .....	12
I.E.3 Autres techniques.....	16
<b>II Polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP).....</b>	<b>17</b>
II.A Historique.....	17
II.A.1 Les nitroxydes cycliques .....	17
II.A.2 Les nitroxydes linéaires.....	19
II.B Théorie de la NMP .....	20
II.B.1 Effet radical persistant .....	20
II.B.2 Principe de la NMP.....	22
II.B.3 Vitesse d'homolyse.....	25
II.C Synthèse d'alcoxyamines.....	28
II.C.1 Préparation de nitroxydes .....	28
II.C.2 Préparation des alcoxyamines .....	31
<b>III Photopolymérisation radicalaire contrôlée .....</b>	<b>33</b>
III.A Introduction à la photopolymérisation.....	33
III.B Fonctionnement des photoamorceurs .....	34
III.C Mécanismes d'activation .....	36
III.D Les débuts de la PRC photochimique : les photo-inifertes .....	37
III.E Différentes techniques de PRC photo-contrôlée .....	41
III.E.1 PhotoRAFT .....	41
III.E.2 PhotoATRP .....	43
III.E.3 PhotoCMRP.....	50
III.E.4 Autres techniques de photopolymérisation .....	51
III.F Photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP <sup>2</sup> ).....	52

III.F.1	Introduction .....	52
III.F.2	La NMP <sup>2</sup> , les premiers pas .....	52
III.F.3	Design d'alcoxyamines : Les Travaux du Laboratoire CROPS .....	55
III.F.4	Mécanisme .....	62
III.F.5	Calculs théoriques sur une alcoxyamine modèle .....	63
III.F.6	Photodissociation des nitroxydes .....	65
III.F.7	Les chromophores choisis .....	66
<b>IV</b>	<b>Objectifs .....</b>	<b>68</b>
<b>V</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>70</b>

## **Chapitre 2 : Synthèse d'alcoxyamines photosensibles AQ-TMIO..... 81**

<b>I</b>	<b>Synthèse d'alcoxyamines de type AQ-TMIO.....</b>	<b>83</b>
I.A	Voie de synthèse proposée pour le nitroxyde AQ-TMIO .....	83
I.B	Préparation des alcoxyamines dérivées du nitroxyde AQ-TMIO.....	94
<b>II</b>	<b>Caractérisation des alcoxyamines .....</b>	<b>96</b>
II.A	Études photo-physiques des alcoxyamines issues d'AQ-TMIO .....	96
II.B	Études de la dissociation des alcoxyamines dérivées d'AQ-TMIO .....	100
II.B.1	RPE, technique de choix : principes et conditions.....	100
II.B.2	Calculs de l'énergie de dissociation de liaison .....	101
II.B.3	Études de la photodissociation des alcoxyamines dérivées d'AQ-TMIO .....	103
II.B.4	Études de dissociation des alcoxyamines synthétisées .....	106
II.B.5	Mise en évidence de l'effet radical persistant.....	109
II.B.6	Etude de stabilité du nitroxyde seul .....	110
II.B.7	Mise en évidence d'une décomposition sous irradiation intermittente .....	111
<b>III</b>	<b>Stabilité en présence de donneurs d'hydrogène.....</b>	<b>113</b>
III.A	Stabilité du nitroxyde AQ-TMIO .....	113
III.B	Système bi-composant .....	118
III.B.1	Principe .....	118
III.B.2	Études de l'effet de l'anthraquinone dans différents systèmes .....	119
<b>IV</b>	<b>Tests de photopolymérisation .....</b>	<b>125</b>
<b>V</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>128</b>

<b>Chapitre 3 : Synthèse d'alcoxyamines photosensibles Naph-TMIO.....</b>	<b>131</b>
<b>I Synthèse d'alcoxyamines de type Naph-TMIO.....</b>	<b>132</b>
I.A Voie de synthèse du nitroxyde Naph-TMIO .....	132
I.B Préparation des alcoxyamines de type Naph-TMIO.....	138
<b>II Caractérisation des alcoxyamines de type Naph-TMIO .....</b>	<b>142</b>
II.A Études photo-physiques des alcoxyamines issues de Naph-TMIO .....	142
II.B Études photo-chimiques des alcoxyamines dérivées de Naph-TMIO .....	144
II.B.1 Détermination expérimentales de l'énergie de dissociation de liaison .....	144
II.B.2 RPE : principes et conditions .....	145
II.B.3 Étude de dissociation des alcoxyamines synthétisées .....	147
II.B.4 Mise en évidence de l'effet radical persistant.....	149
II.B.5 Étude de stabilité du nitroxyde seul .....	151
II.B.6 Mise en évidence d'une décomposition sous irradiation intermittente .....	153
<b>III Tests de photopolymérisation .....</b>	<b>155</b>
<b>IV Bibliographie .....</b>	<b>158</b>

<b>Chapitre 4 : Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP) et Nitroxide-Mediated Radical Coupling.....</b>	<b>159</b>
<b>I Introduction.....</b>	<b>161</b>
I.A Enhanced Spin-Capturing Polymerization .....	161
I.A.1 Concept .....	161
I.A.2 Constante de « spin capturing ».....	163
I.A.3 Influence de la structure de la nitrone .....	164
Dissociation de la macroalcoxyamine.....	167
I.B Ingénierie macromoléculaire.....	168
I.B.1 Copolymères à blocs de type ABA .....	168
I.B.2 NMRC.....	168
I.B.3 Architectures macromoléculaires complexes .....	169
<b>II Synthèse de nitrone .....</b>	<b>170</b>
II.A Synthèse.....	170
II.B Calcul de constante de piégeage $C_{SC}$ .....	174
<b>III Réaction d'ESCP .....</b>	<b>175</b>
III.A Synthèse de polystyrène.....	175
III.B Dissociation thermique et photochimique.....	177

III.B.1	Dissociation thermique.....	177
III.B.2	Dissociation photochimique.....	178
III.C	Synthèse de copolymères à blocs.....	178
<b>IV</b>	<b>Réaction de NMRC .....</b>	<b>180</b>
IV.A	Synthèse de polystyrène.....	180
IV.B	Synthèse de copolymères à blocs par réamorçage.....	183
<b>V</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>186</b>
 <b>Conclusion générale .....</b>		<b>189</b>
 <b>Partie expérimentale .....</b>		<b>191</b>
<b>I</b>	<b>Related to Chapter 2 .....</b>	<b>194</b>
I.A	Synthesis of AQ-TMIO alkoxyamines.....	194
I.B	Calculations of molar extinction coefficient.....	204
<b>II</b>	<b>Related to Chapter 3 .....</b>	<b>207</b>
II.A	Synthesis of Naph-TMIO alkoxyamines.....	207
II.B	Calculations of molar extinction coefficient.....	214
<b>III</b>	<b>Related to Chapter 4 .....</b>	<b>216</b>
III.A	Synthesis of nitron.....	216
III.B	Polymerization.....	218
III.B.1	ESCP conditions.....	219
III.B.2	Quenching conditions.....	219
III.B.3	Polymerization of styrene by ATRP.....	219
III.B.4	NMRC conditions.....	220
III.B.5	Repolymerization conditions.....	220

# Introduction générale

Nous sommes entourés de matières plastiques, dans des formes évidentes (emballages, automobiles, revêtements, ...) mais aussi dans des formes moins évidentes (fibres textiles, matériaux pour le BTP ou la médecine, etc.). Cet intérêt pour ces matières peut s'expliquer par les nombreux avantages et propriétés qu'elles possèdent (obtention rapide, faible coût de revient, facilité de mise en forme, légèreté et résistance du matériau, propriétés hydrophiles/hydrophobes, conductrices/isolantes, etc.). Afin de répondre à des cahiers des charges de plus en plus stricts, il est nécessaire d'élaborer des polymères avec des propriétés macroscopiques précises. Pour atteindre cet objectif, des progrès significatifs ont été réalisés ces dernières décennies sur la synthèse des polymères possédant des masses molaires, des fonctionnalités, des compositions et des dispersités contrôlées. En effet, les données de la littérature montrent que le contrôle de ces paramètres permet de moduler finement les propriétés des matériaux à base de polymères. Dans ce contexte, les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), découverte au début des années 80, ont véritablement révolutionné la façon de préparer les polymères. Parmi les différentes techniques de PRC, nous pouvons citer la RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer), l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) et la NMP (Nitroxide-Mediated Polymerization). Chacune de ces techniques présente ses avantages et ses inconvénients. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la NMP. Par rapport à l'ATRP qui utilise des métaux potentiellement toxiques et la RAFT qui utilise des produits colorés et malodorants, la NMP est intéressante car elle est reconnue comme moins toxique et plus facile à mettre en œuvre. Par contre, un des inconvénients de la NMP est lié à son inefficacité pour contrôler la polymérisation de monomères non-activés tels que l'éthylène ou encore l'acétate de vinyle qui sont utilisés dans de nombreuses applications.

Découverte au début des années 80, la polymérisation radicalaire contrôlée, semble être la méthode de choix pour synthétiser ces nouveaux matériaux. Cette technique est simple à mettre en place et permet un bon contrôle des structures et des compositions chimiques.

De nombreux travaux en PRC ont été conduits en mode thermique. Toutefois, nous assistons depuis quelques années au développement de techniques de PRC photo-activées. Il faut préciser que la photopolymérisation est en plein essor. En effet, par rapport à un procédé thermique, un procédé photochimique est plus rapide, moins énergivore et donc plus respectueux de l'environnement. L'approche photochimique permet également d'élargir encore le panel des applications comme des polymérisations sur surface.

L'approche photochimique de la NMP est connue sous le nom de Nitroxide Mediated PhotoPolymerization. En collaboration avec l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), l'équipe CROPS a démontré le potentiel de la NMP<sup>2</sup> en science des matériaux. Typiquement, la NMP<sup>2</sup> s'effectue grâce à l'utilisation d'une alcoxyamine photosensible susceptible de se décomposer sous irradiation pour conduire au nitroxyde photosensible correspondant jouant le rôle d'agent de contrôle et à un radical alkyle permettant d'amorcer la réaction de polymérisation. Malgré les résultats prometteurs obtenus en NMP<sup>2</sup>, il faut signaler que la qualité du contrôle est encore perfectible et de nombreuses interrogations subsistent sur les paramètres-clés intervenant dans le processus de NMP. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit le sujet de thèse qui m'a été confié. Typiquement, notre objectif a consisté à concevoir, préparer et étudier une nouvelle famille d'alcoxyamines photosensibles à base de nitroxyde TMIO en vue de leur utilisation en NMP<sup>2</sup>. Ainsi, ce manuscrit est structuré en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous verrons les principes de la polymérisation radicalaire contrôlée et plus particulièrement celle contrôlée par les nitroxydes sans et sous irradiation lumineuse. La dernière partie de ce chapitre portera sur quelques exemples de la littérature qui ont mené à nos travaux de recherche.

Dans le deuxième chapitre, nous détaillerons comment nous avons synthétisé un nitroxyde de type TMIO portant un chromophore anthraquinone et ses alcoxyamines dérivées. Leurs propriétés sous irradiation lumineuse et leur capacité d'amorçage y seront également étudiés.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse d'un nitroxyde de type TMIO portant un chromophore naphthalène et ses alcoxyamines correspondantes. Leurs propriétés sous irradiation lumineuse et leur capacité d'amorçage y seront également étudiés.

Le quatrième chapitre portera sur le développement sous irradiation de l'ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization) que nous pouvons traduire par « polymérisation par piégeage de spin ». Cette technique permet de s'affranchir de la synthèse d'alcoxyamine 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 NMP<sup>2</sup>.

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

## Chapitre 1 : Étude bibliographique

<b>I</b>	<b>Polymérisation radicalaire contrôlée.....</b>	<b>5</b>
I.A	Généralités .....	5
I.B	Principe de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée .....	6
I.C	Historique.....	8
I.D	Caractéristiques .....	8
I.E	Différentes techniques de PRC.....	10
I.E.1	Polymérisation RAFT .....	10
I.E.2	Polymérisation ATRP .....	12
I.E.3	Autres techniques.....	16
<b>II</b>	<b>Polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP).....</b>	<b>17</b>
II.A	Historique.....	17
II.A.1	Les nitroxydes cycliques .....	17
II.A.2	Les nitroxydes linéaires.....	19
II.B	Théorie de la NMP .....	20
II.B.1	Effet radical persistant .....	20
II.B.2	Principe de la NMP.....	22
II.B.3	Vitesse d'homolyse.....	25
II.C	Synthèse d'alcoxyamines.....	28
II.C.1	Préparation de nitroxydes.....	28
II.C.2	Préparation des alcoxyamines .....	31
<b>III</b>	<b>Photopolymérisation radicalaire contrôlée .....</b>	<b>33</b>
III.A	Introduction à la photopolymérisation.....	33
III.B	Fonctionnement des photoamorceurs .....	34
III.C	Mécanismes d'activation .....	36
III.D	Les débuts de la PRC photochimique : les photo iniferters.....	37
III.E	Différentes techniques de PRC photo-contrôlée .....	41
III.E.1	PhotoRAFT .....	41
III.E.2	PhotoATRP .....	43
III.E.3	PhotoCMRP.....	50
III.E.4	Autres techniques de photopolymérisation .....	51
III.F	Photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP <sup>2</sup> ).....	52
III.F.1	Introduction .....	52
III.F.2	La NMP <sup>2</sup> , les premiers pas.....	52
III.F.3	Design d'alcoxyamines : Les Travaux du Laboratoire CROPS.....	55
III.F.4	Mécanisme .....	62

III.F.5	Photodissociation des nitroxydes .....	65
III.F.6	Les chromophores choisis .....	66
<b>IV</b>	<b>Objectifs</b> .....	<b>68</b>
<b>V</b>	<b>Bibliographie</b> .....	<b>70</b>

Ce chapitre permet de situer le travail effectué pendant la thèse par rapport à l'état de l'art. La première partie traitera du développement de la polymérisation radicalaire contrôlée par la description des techniques les plus courantes dont la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes qui fera l'objet de la deuxième partie. Le mode photoinduit de la polymérisation radicalaire contrôlée sera décrit dans la troisième partie, qui sera suivie par une explication de la technique de photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes. Enfin, nous préciserons les molécules cibles choisies dans le cadre de la thèse pour répondre aux problématiques de la technique de NMP.



## I Polymérisation radicalaire contrôlée

### I.A Généralités

Au niveau industriel, la technique de polymérisation la plus employée est la polymérisation radicalaire pour sa facilité de mise en œuvre, sa compatibilité avec une large gamme de monomères ou encore la possibilité de la réaliser en milieux aqueux dispersés. Elle permet d'obtenir très facilement des polymères de hautes masses moléculaires. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est le manque de contrôle de la taille, l'architecture ou la composition des chaînes de polymères. Le contrôle de ces paramètres est fondamental pour moduler à façon les propriétés macroscopiques de matériaux polymères. Dans le cas de la polymérisation radicalaire, ce contrôle est inexistant car les radicaux alkyles formés sont très réactifs et mènent à des réactions de terminaison irréversibles. Les chaînes de polymères ainsi obtenues sont dites mortes puisque toute extension des chaînes devient alors impossible. Ces réactions de terminaisons peuvent se produire tout au long du processus de polymérisation, formant ainsi des chaînes de longueurs différentes et conduisant à des dispersités élevées. Dans ces conditions, l'obtention de polymères de composition et de structure bien définies est difficile.

Pour pallier ce problème, de nouvelles techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ont été mises au point durant ces dernières décennies. La polymérisation radicalaire contrôlée se définit généralement comme une méthode de synthèse de polymères dont la masse molaire est prédéterminée. Son application permet ainsi d'obtenir relativement facilement des chaînes de polymère de taille et de composition bien définies. Il est également possible de fonctionnaliser les extrémités de chaînes ou encore de synthétiser une large gamme de copolymères (Figure I-1).

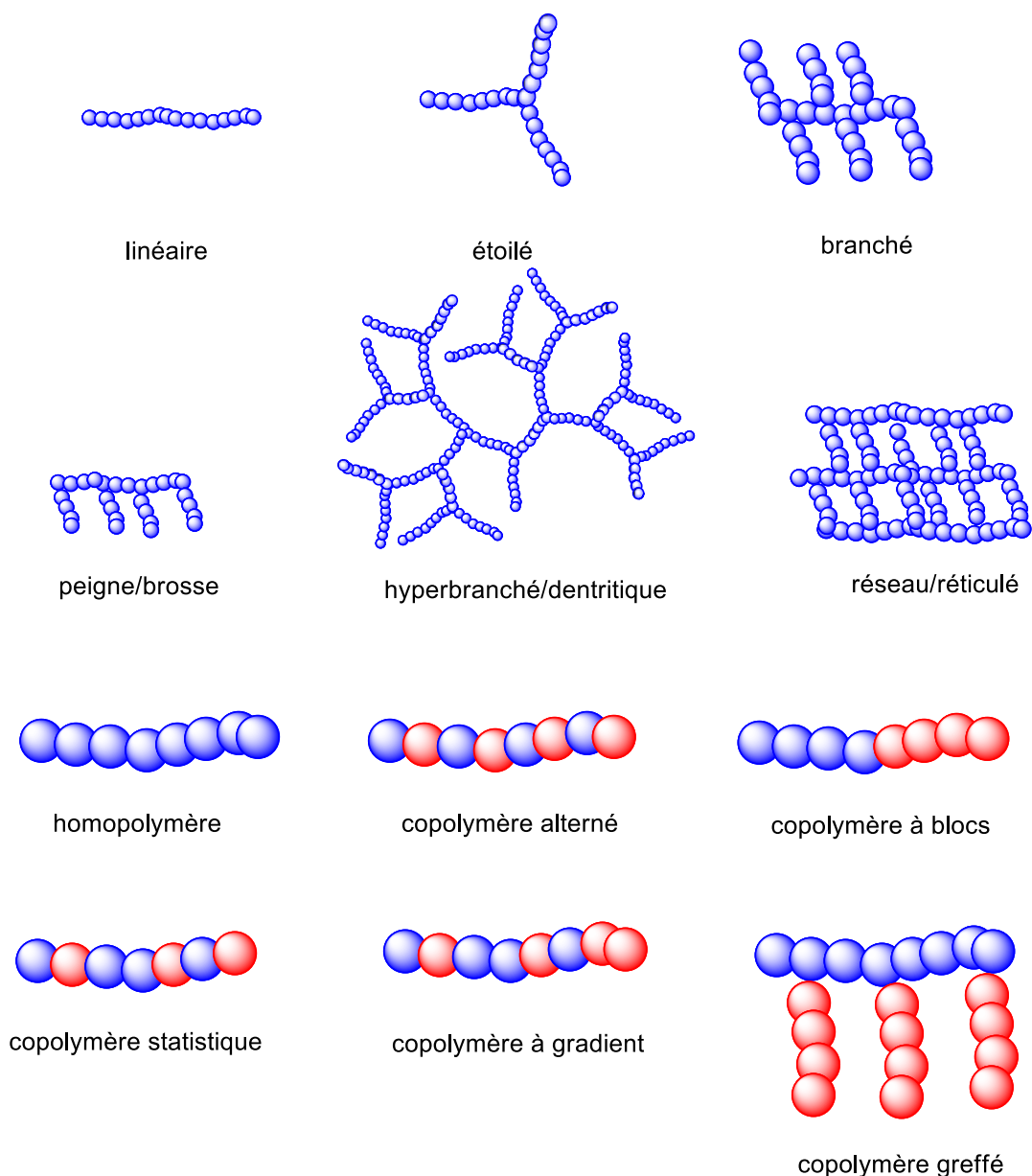


Figure I-1 : Architectures et compositions possibles par PRC

## I.B Principe de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée

Le terme « contrôlé » signifie que si les conditions de polymérisation sont choisies de telle sorte que les réactions de terminaison soient négligeables par rapport aux réactions de propagation, alors des polymères de masses molaires définies avec des dispersités étroites et des architectures contrôlées sont obtenus. Par ailleurs, il est possible de synthétiser des copolymères à blocs à partir d'une large gamme de monomères polymérisables de façon radicalaire. (Figure I-2.)

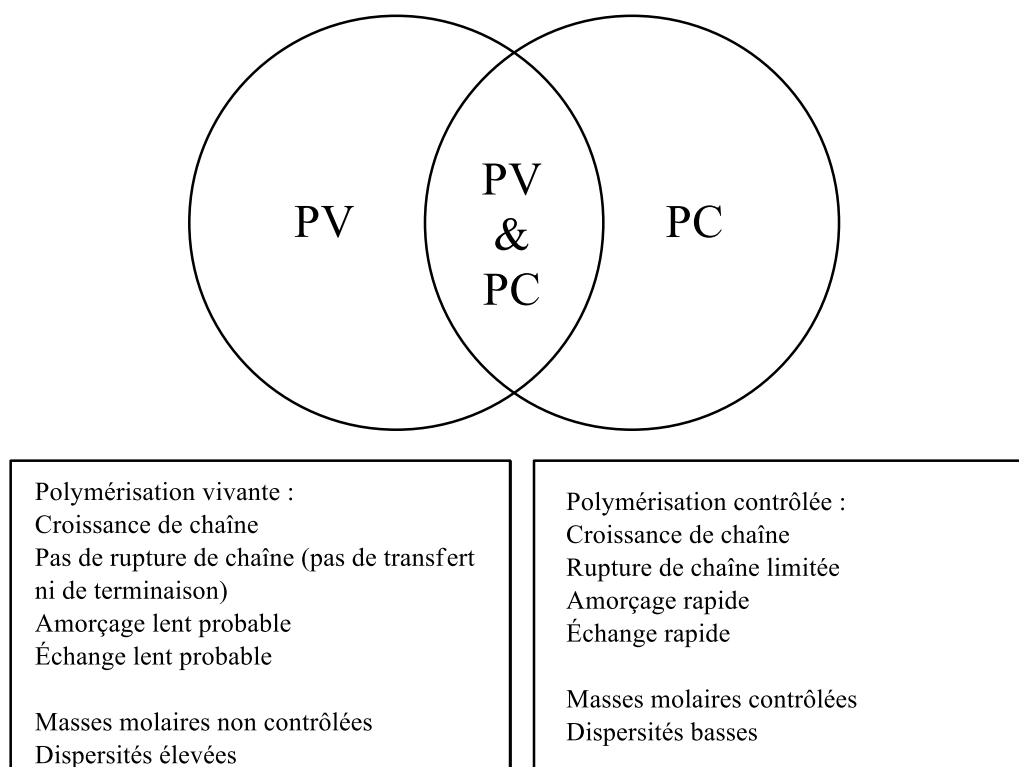


Figure I-2 : Comparaison entre polymérisation vivante (PV) et polymérisation contrôlée (PC)<sup>1</sup>

Selon la recommandation IUPAC, il faudrait appeler la PRC la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (Reversible-Deactivation Radical Polymerization RDRP). La polymérisation radicalaire contrôlée se comporte comme un système vivant sur différents critères. Pour éviter un abus de langage, Matyjaszewski parle de polymérisation radicalaire contrôlée/vivante<sup>2</sup>. En effet, une polymérisation radicalaire contrôlée ne peut être un système purement vivant puisque les réactions de terminaison irréversibles ont forcément lieu.

Pour éviter ces réactions de terminaison la polymérisation radicalaire contrôlée repose sur l'utilisation de pièges à radicaux. Ceux-ci se lient de façon réversible aux chaînes de polymères en croissance pour former des espèces dormantes. Un équilibre s'établit donc entre les espèces actives et les espèces dormantes, ces dernières étant incapables de propager la réaction de polymérisation (Figure I-3).

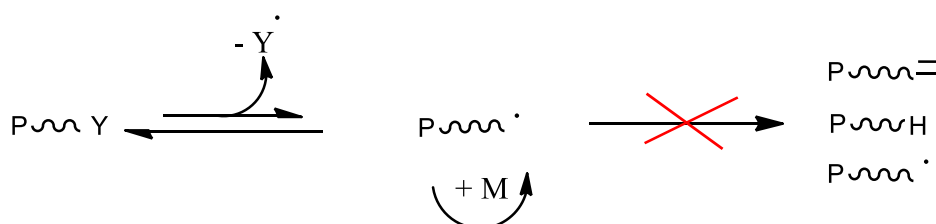


Figure I-3 : Concept de la PRC

Durant le processus de polymérisation radicalaire contrôlée, les espèces actives peuvent s'additionner sur les unités monomériques pour conduire à un allongement de la chaîne. En fin de réaction, les chaînes de polymères sont dites dormantes et peuvent être réactivées en présence d'un second monomère pour reprendre la polymérisation et conduire à un copolymère à blocs. Ainsi, cette polymérisation radicalaire, en plus d'être contrôlée, est dite vivante, lorsque les chaînes de polymères qui jouent le rôle de macroamorceurs peuvent réagir à nouveau. Elles sont alors qualifiées de chaînes vivantes.

### I.C Historique

Szwarc découvre la polymérisation radicalaire vivante<sup>3</sup> en 1956 mais ce n'est qu'en 1982 que ce concept est enfin défini par Otsu qui réalise la polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle en utilisant des dithiocarbamates<sup>4,5</sup>. Cette approche souffre de la décomposition des dithiocarbamates par élimination de CS<sub>2</sub>, de la dimérisation des radicaux carbamyles et ne permet pas la polymérisation des acrylates. Par la suite plusieurs techniques de PRC ont été développées et trois ont émergé particulièrement. Il s'agit de la NMP, la RAFT et l'ATRP qui seront décrites ci-dessous.

### I.D Caractéristiques

Avant la découverte de la polymérisation radicalaire contrôlée, la seule méthode permettant de synthétiser des polymères de structures et des compositions données consistait à effectuer des polymérisations anioniques ou cationiques. Par rapport à la polymérisation ionique, la polymérisation radicalaire est plus facile à mettre en œuvre car elle est plus tolérante vis-à-vis des conditions expérimentales. Par exemple, il n'est pas nécessaire de travailler dans des conditions anhydres. Par ailleurs, la gamme de monomères vinyliques qui peut être polymérisée de façon radicalaire et les différentes conditions dans lesquelles elle peut s'appliquer (en masse, en solution, en émulsion, ...) sont plus vastes comparées aux polymérisations ioniques. Cependant, son principal inconvénient est son manque de contrôle sur la distribution des masses molaires, sur les fonctionnalités des bouts de chaînes et sur l'architecture des macromolécules.

Szwarc définit en 1956<sup>3</sup> le principe de polymérisation radicalaire vivante/contrôlée. Pour qu'une polymérisation radicalaire soit dite contrôlée, il faut réunir les conditions suivantes :<sup>1</sup>

- $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$  (varie linéairement en fonction du temps).
- La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  doit être linéaire en fonction de la conversion globale en monomères, ce qui indique que le nombre de chaînes reste constant tout au long de la réaction de polymérisation.
- La dispersité doit diminuer au cours de la polymérisation (en fonction de la conversion) et doit être inférieure à 1,5. ( $I_p = 1 + 1/D_p$ ).
- En présence de monomères, la reprise de polymérisation doit être possible, permettant ainsi la synthèse également de copolymères à blocs.

Pour répondre à ces conditions, il faut donc, en pratique que :

- Les réactions de terminaison soient négligeables par rapport à la réaction de propagation.
- L'un des deux radicaux formés lors de la réaction d'initiation soit persistant et l'autre initie la polymérisation.
- Les chaînes en croissance soient piégées dans un mécanisme de désactivation avec, soit un radical stable soit un complexe organométallique, soit un agent de transfert.

Ces conditions reposent sur l'équilibre dynamique et rapide d'activation et de désactivation entre les chaînes en croissance et les chaînes dormantes. L'impact des réactions de terminaison et de transfert irréversible sur le polymère est alors beaucoup moins important mais ces réactions ne sont pas totalement supprimées. De plus, à tout moment de la polymérisation, les extrémités de chaînes dormantes du polymère, restent réactivables.

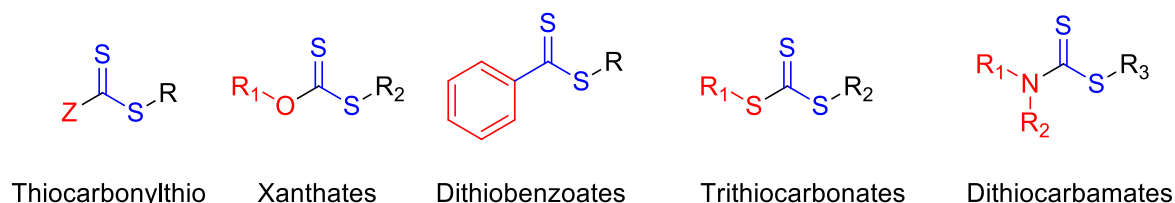
En outre, un contrôle temporel et/ou spatial a un intérêt considérable pendant une réaction de polymérisation. Hawker le décrit dans une revue<sup>6</sup> en détaillant différents modes d'activation. Par définition, un contrôle est dit temporel lorsque la polymérisation démarre à un instant précis déterminé par l'expérimentateur et peut être arrêtée arbitrairement à tout instant et il est appelé spatial lorsque la réaction de polymérisation a lieu dans des zones prédéterminées.

Pour obtenir des polymères avec des masses molaires bien définies et une dispersité étroite, il faut absolument que toutes les chaînes commencent leur croissance au même moment et qu'elles s'allongent à la même vitesse. La phase d'initiation doit donc être plus rapide que la phase de propagation et d'autant plus que la phase de terminaison (qui doit être négligeable). Pour arriver à cela, de nombreux procédés ont été mis au point.

## I.E Différentes techniques de PRC

### I.E.1 Polymérisation RAFT

La polymérisation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) est une technique de polymérisation mise au point par le CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) dans les années 90. Elle nécessite l'utilisation d'un agent de transfert sous la forme d'un composé thiocarbonylthio (Schéma I-1). Il en existe de différents types notamment les xanthates (Z = alkoxy), les dithioesters (Z = alkyle, aryle), les trithiocarbonates (Z = thioalkyle) et les dithiocarbamates (Z = N(alkyle)<sub>2</sub>).



**Schéma I-1 : Structures de différents types d'agents RAFT**

Cette méthode nécessite l'utilisation d'un amorceur radicalaire traditionnel pour déclencher la réaction de polymérisation. Le mécanisme réactionnel de la polymérisation repose sur un double équilibre existant entre les macroradicaux et l'agent de transfert (Schéma I-2). Le résultat de cette polymérisation dépend de l'agent RAFT choisi. En effet, les réactions d'addition et de fragmentation doivent se dérouler rapidement, il faut donc que la constante de transfert du composé thiocarbonylthio soit élevée. Ainsi, lors du premier équilibre d'addition/fragmentation, la libération du radical R• doit être largement favorisé puisque l'amorçage de la polymérisation doit être rapide.

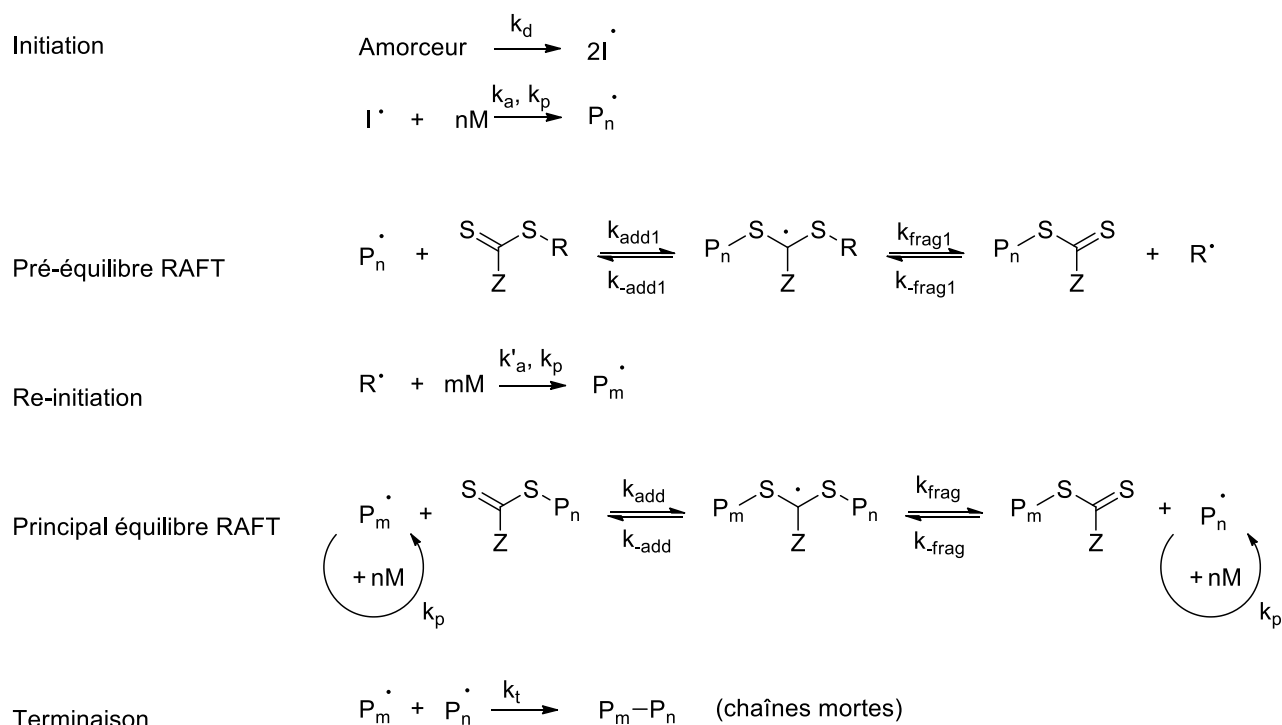


Schéma I-2 : Mécanisme simplifié de la polymérisation RAFT

En fin de réaction, le groupement dithiocarbonylthio est à l'extrémité de la majorité des chaînes en croissance, permettant ainsi une réactivation possible des chaînes en présence d'un autre monomère pour ainsi préparer des copolymères à blocs.

Il faut donc jouer sur la nature du groupement R puisque celui-ci influe sur le coefficient de vitesse de fragmentation. Plus le radical correspondant est stabilisé, plus la fragmentation sera favorisée. Ainsi, les groupements cumyle et cyanoisopropyle sont préférés pour augmenter la vitesse de fragmentation<sup>7</sup> (Figure I-4).

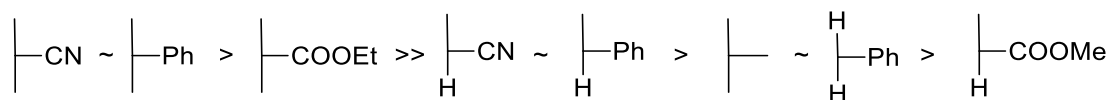
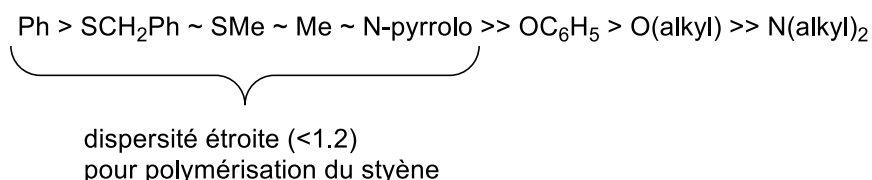


Figure I-4 : Ordre de stabilisation du groupement R partant

De même, le groupement Z influe également sur l'efficacité de la réaction puisqu'il modifie la réactivité du groupe thiocarbonyl en facilitant l'addition d'un radical libre<sup>8</sup> (Figure I-5).



**Figure I-5 : Ordre décroissant des vitesses de transfert de chaîne en fonction de la nature du groupement Z**

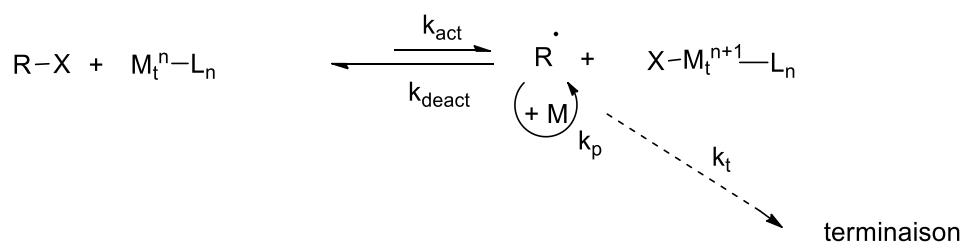
Cette technique permet donc de polymériser de façon contrôlée de nombreux monomères (styréniques, (méth)acrylates, acétates, ...), fonctionnalisés ou non (-OH, -COOH, ...) dans des conditions opératoires variées (en solution, en masse, en émulsion, ...).

La société Rhodia<sup>9</sup> a développé la technique dite MADIX (Macromolecular Design via the Interexchange of Xanthate) qui repose sur l'utilisation de composés de type xanthates (Schéma I-1) pour contrôler la polymérisation de la plupart des monomères vinyliques dont l'acétate de vinyle à l'exception des monomères méthacryliques. Néanmoins, la société DuPont<sup>10</sup> et le groupe de Rizzardo<sup>11</sup> ont, quant à eux, utilisé les dithioesters et les trithiocarbamates pour la polymérisation de monomères (méth)acryliques et styréniques.

Cependant, les polymères résultant d'un procédé RAFT possèdent une extrémité soufrée qui peut poser des problèmes de toxicité et peut induire une coloration au matériau obtenu.

### I.E.2 Polymérisation ATRP

Développée en 1994 parallèlement par Sawamoto<sup>12</sup> et Matyjaszewski<sup>13</sup>, la technique de polymérisation radicalaire par transfert d'atome ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) est contrôlée par la présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition. Cette méthode est basée sur l'addition radicalaire de Kharasch et repose sur un équilibre entre les formes oxydée et réduite d'un complexe métallique (Schéma I-3).



**Schéma I-3 : Mécanisme de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome**



La réaction est généralement amorcée par le transfert d'un halogène (un bromure ou un chlorure) porté par un précurseur (ici un halogénure d'alkyle R-X) à un complexe métal de transition-ligand. Il y a alors oxydation du complexe métal-ligand et formation d'un radical alkyle R• qui peut donc amorcer la polymérisation. Il y a génération de radicaux, c'est le processus d'activation qui a lieu avec une constante de vitesse  $k_{act}$ . La chaîne de polymère en croissance est en équilibre dynamique avec l'espèce dormante P-X (avec une constante de vitesse de désactivation  $k_{deact}$ ) après transfert de l'atome d'halogène X• à partir du complexe  $X-M_t^{(n+1)}-L_n$ . Les réactions de terminaison en ATRP sont réduites à cause de l'effet radical persistant.<sup>14,15</sup> Ainsi l'existence des espèces dormantes sera largement favorisée pendant un processus d'ATRP.

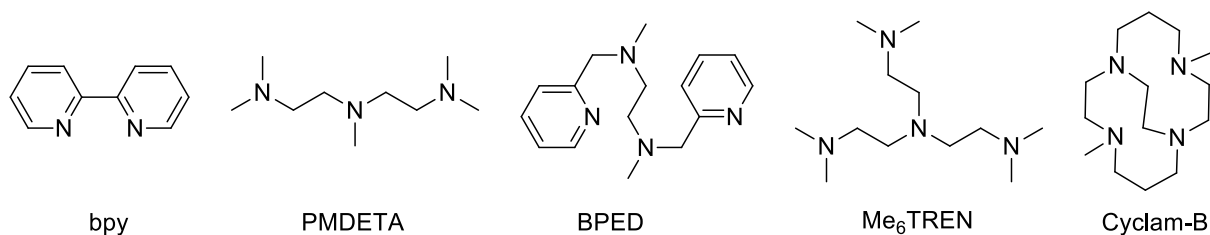
L'étude du mécanisme a montré l'existence d'espèces intermédiaires radicalaires stables. Cependant, leur stabilité a été controversée, la question se posant sur les causes de leur stabilité : cage de solvant, formation d'un complexe ou radicaux libres stables.<sup>16</sup> Il a été montré dans la littérature que les intermédiaires majeurs dans cette réaction étaient bien des radicaux libres. Les indications en faveur de cette hypothèse sont les suivantes :<sup>16</sup>

- Des réactivités semblables entre la copolymérisation radicalaire et celle par transfert d'atome<sup>17</sup>
- Les effets de l'ajout de réactifs tels que des solvants protiques<sup>18</sup>
- L'atacticité des polymères produits par ATRP<sup>19</sup>
- La formation d'un état de plus haut degré d'oxydation du métal pendant la réaction<sup>20</sup>
- Des taux similaires de racémisation, d'échange et de réaction de piégeage entre la polymérisation conventionnelle radicalaire et la réaction d'ATRP<sup>21</sup>
- L'observation de la présence de radicaux par suivi RPE grâce à la réalisation d'expériences de gélation ont été réalisées<sup>22</sup>.

Le choix du complexe métallique est primordial dans cette réaction puisqu'il influe sur l'équilibre entre les espèces dormantes et celles actives. Le centre métallique doit avoir deux états d'oxydation séparés d'un électron. Il doit aussi avoir une affinité avec un halogène. Ensuite, la sphère de coordination autour du métal doit être extensible pour pouvoir accueillir un halogène. Enfin, le ligand doit complexer le métal de façon relativement forte<sup>23</sup>. De nombreux métaux tels que des complexes de lithium molybdate(V)<sup>24</sup>, de rhénium<sup>25</sup>, de ruthénium<sup>12</sup>, de fer<sup>26</sup>, de rhodium<sup>27</sup>, de nickel<sup>28</sup>, de palladium<sup>29</sup> et de cuivre<sup>13,30</sup> ont été étudiés

pour une application en polymérisation ATRP. Il faut noter que l'utilisation de complexes de cuivre est la plus répandue puisqu'ils sont commercialement disponibles, faciles à stocker et peuvent polymériser de façon efficace de nombreux monomères. Les exemples qui suivront dans ce chapitre sont donc des exemples de polymérisation ATRP catalysés par des complexes de cuivre.

Dans le cadre de l'utilisation de complexes cuivrés, les amines sont utilisées comme ligands et il est ainsi possible d'en faire varier la nature, tant sur le plan de la structure que le type de fonction azotée pour faire varier la réactivité du complexe.<sup>31</sup> Le ligand doit permettre de solubiliser les sels de cuivre et d'améliorer l'activité du catalyseur cuivré, c'est-à-dire sa capacité à complexer l'halogène pour accélérer l'amorçage. Plus la denticité d'un ligand sera élevée, plus l'activité du complexe est importante. L'ordre de denticité est le suivant : tétradentate (cyclique ponté) > tétradentate (branché) > tétradentate (cyclique) > tridentate > tétradentate (linéaire) > bidentate (exemples, Schéma I-4). De même, la nature de l'atome d'azote importe dans l'ordre suivant : pyridine  $\geq$  amine aliphatique > imine.



**Schéma I-4 : Exemples de ligands utilisés en RAFT**

Il existe différentes techniques basées sur le procédé ATRP.

- La technique dite normale consiste à l'utilisation d'un initiateur sous la forme d'un halogénure d'alkyle et d'un métal de transition dans un état d'oxydation bas qui sert de catalyseur.
- La technique « reverse ATRP »<sup>32</sup> génère *in situ* l'amorceur ATRP et le catalyseur à partir d'amorceurs de radicaux conventionnels et à partir de métaux de transition dans des états d'oxydation plus hauts. Cette technique présente l'avantage d'être moins sensible à l'air. Les réactifs peuvent être facilement synthétisés et stockés et sont donc souvent disponibles aisément (commerciaux).
- La technique « simultaneous reverse and normal initiation » (SN&NI)<sup>33</sup> utilise de l'AIBN, comme la technique « reverse », qui réagit avec le sel de Cu(II) pour donner

du Cu(I). Celui-ci peut ensuite amorcer la réaction en activant le macroamorceur  $P_n-X$ , ce qui mène à la polymérisation classique.

- La technique « activators generated by electron transfer » (AGET ATRP)<sup>34</sup> permet de produire des copolymères à blocs, ce qui n'est pas possible avec les précédentes approches. Pour cela, des agents réducteurs sont utilisés pour réduire le complexe métallique.
- Dans la technique « initiators for continuous activator regeneration » (ICAR)<sup>35</sup>, des radicaux sont formés lentement tout au long de la réaction à partir d'amorceurs radicalaires comme l'AIBN. Ces radicaux arrachent l'halogène du complexe Cu(II) et permettent donc de régénérer Cu(I) pendant toute la polymérisation.
- Dans la technique « activators regenerated by electron transfer » (ARGET)<sup>36</sup>, c'est un large excès de réducteurs qui permet de régénérer sans cesse Cu(I).

La cinétique et le contrôle d'une réaction d'ATRP ne dépendent pas uniquement du complexe  $X-M_t^{(n+1)}-L_n$  mais aussi du complexe métallique initial  $M_t^n-L_n$ . Ainsi, les masses molaires des polymères obtenus ne dépendent pas de la concentration en métal de transition mais du ratio  $\Delta[M]/[RX]_0$ .

Cette méthode permet de polymériser une large gamme de monomères (styréniques, (méth)acrylates, acétates, ...), fonctionnalisés ou non (-OH, -COOH, ...) dans des conditions opératoires très variées (en solution, en masse, en émulsion, dans du dioxyde de carbone critique...). En ATRP, l'ordre des constantes d'équilibre ( $K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$  (Schéma I-3)) selon les monomères courants est acrylonitrile > méthacrylates > styrène~ acrylates > acrylamides > chlorure de vinyle > acétate de vinyle.

Cependant, il faut tenir compte de différents facteurs lors du choix du solvant puisque le transfert de chaîne peut également être possible vers le solvant. De même, le complexe métallique peut être désactivé par le solvant<sup>37</sup>. Il faudra, de plus, faire attention à la température de polymérisation puisque de nombreuses réactions secondaires peuvent se dérouler à hautes températures conduisant potentiellement à la destruction du complexe métallique.

Enfin, même si de nombreux efforts ont été accomplis pour diminuer la quantité de complexe métallique utilisée, l'ATRP et les techniques qui en découlent peuvent poser des

problèmes de toxicité en raison de la difficulté à éliminer les complexes métalliques des matériaux obtenus.

### I.E.3 Autres techniques

Il existe d'autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée qui sont moins courantes que la RAFT, l'ATRP ou la NMP. Parmi ces techniques, nous pouvons notamment mentionner l'ITP (Iodine Transfer Radical Polymerization), mise au point par Tatemoto dans les années 70<sup>38</sup> et qui est basée sur le même principe que la RAFT mais avec des agents de transfert iodés. Mais à cause de fragilité de la liaison C-I, ces agents sont instables et donc difficiles à stocker. De plus, la polymérisation des méthacrylates à l'aide de ces agents est difficile. Ainsi, pour surmonter ces limitations, Lacroix-Desmazes<sup>39</sup> a proposé une nouvelle technique, la RITP (Reverse Iodine Transfer Polymerization) où l'ajout d'iode moléculaire I<sub>2</sub> à un amorceur radicalaire permet la formation *in situ* de l'agent de transfert.

Il y a aussi la polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt<sup>40</sup>, la CMRP (cobalt-mediated radical polymerization) qui exploite la labilité de la liaison cobalt-carbone par activation thermique ou lumineuse. Pendant longtemps, seule la polymérisation des acrylates était possible par cette méthode<sup>41,42</sup>. Mais Debuigne et *al.*<sup>43</sup> ont également montré que la polymérisation de l'acétate de vinyle est possible par CMRP. Des tests ont été réalisés dans un milieu aqueux<sup>44</sup> ou encore des polymérisations sur surface avec le complexe de cobalt déjà greffé sur la surface<sup>45</sup>.

La polymérisation au germanium brevetée par Fukuda<sup>46</sup>, quant à elle, met en avant une polymérisation catalysée par un métal dont la toxicité pour l'environnement est faible, qui est facilement éliminé après polymérisation mais et dont le coût de production est bas.

Récemment, l'équipe de Yamago<sup>47</sup> a montré que la polymérisation de l'éthylène sous le contrôle de composés organo-tellurés (appelée TERP, organoTEllurium-mediated Radical Polymerization) était possible. Ils ont ainsi pu obtenir des polymères dont les masses molaires sont proches des valeurs théoriques et avec des dispersités inférieures à 1.9 pour des temps de polymérisation de moins de 6h, sous 200 bar et à 70°C.

## II Polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP)

### II.A Historique

Les nitroxydes sont des espèces radicalaires qui ont de nombreuses applications dans divers domaines. Selon la nomenclature IUPAC, le terme aminoxyle est préféré à celui de nitroxyde. La NMP devrait donc s'appeler « aminoxyl-mediated radical polymerization » (AMRP). Mais pour rester dans le contexte historique, nous utiliserons l'appellation NMP dans ce manuscrit. Les nitroxydes peuvent être rassemblés dans deux grandes classes : les nitroxydes cycliques où la fonction aminoxyle est incluse dans un cycle et les nitroxydes linéaires.

#### II.A.1 Les nitroxydes cycliques

Vers la fin des années 1970, le CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) utilise des nitroxydes comme pièges à radicaux<sup>48</sup> pour caractériser les radicaux formés et les réactions radicalaires qui ont lieu lors d'un processus de polymérisation radicalaire. Connus pour inhiber les polymérisations radicalaires, ces composés sont de très bons pièges de radicaux carbonés avec lesquels ils forment des alcoxyamines. Ces alcoxyamines peuvent être ensuite séparées et étudiées. Pour caractériser les espèces et les mécanismes de l'étape d'initiation de la polymérisation de l'acrylate de méthyle à 60°C, amorcée par le di-*tert*-butyl peroxalate, Rizzardo et Solomon<sup>48</sup> emploient un excès de TEMPO. Le TEMPO (Schéma I-5) est choisi pour sa disponibilité (commerciale), sa grande réactivité avec les radicaux carbonés et la stabilité thermique des alcoxyamines formées. Les analyses montrent l'absence de polymères comme attendu et la présence des alcoxyamines **a**, **b**, **c** et **d** dérivées du TEMPO (Schéma I-5). Ces composés sont obtenus respectivement avec un ratio de 85 : 10 : 3 : 2%. Ces résultats montrent qu'en plus du processus d'amorçage attendu, des réactions secondaires ont lieu.

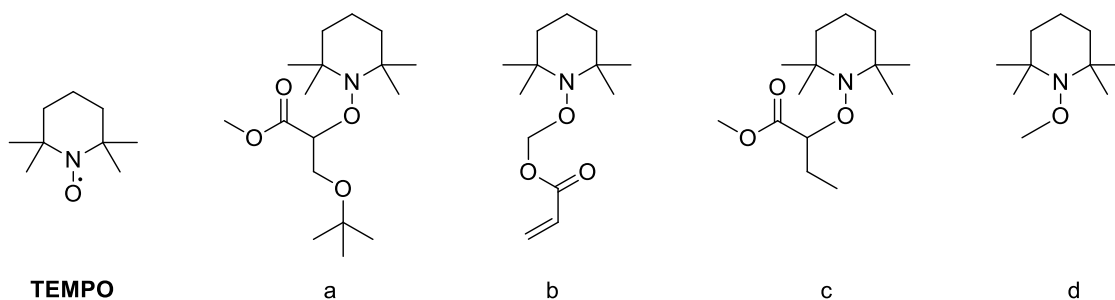


Schéma I-5 : Structure du TEMPO et des alcoxyamines obtenues après piégeage par le TEMPO<sup>48</sup>

La NMP a longtemps été conduite avec du TEMPO mais celui-ci ne permet que le contrôle de la polymérisation du styrène et la réaction se fait avec une vitesse de polymérisation lente. Ainsi, différentes équipes ont préparé de nouvelles familles de nitroxydes pour pouvoir contrôler la polymérisation d'autres monomères et pour raccourcir les temps de polymérisation. En 1982, le CSIRO poursuit ses recherches avec un nouveau type de nitroxyde conçu pour améliorer la détection des alcoxyamines formées. Ce nitroxyde de structure isoindoline (appelé TMIO) est stable thermiquement et très réactif vis-à-vis des radicaux carbonés. Le chromophore qui absorbe dans l'UV facilite les analyses des espèces formées (Schéma I-6)<sup>49</sup>. La même expérience d'amorçage et de polymérisation est reproduite avec le TMIO. À nouveau, les auteurs isolent des alcoxyamines (**a**, **b**, **c** et **d**, avec le ratio de 63 : 9 : 5 : 12 % respectivement) aux structures proches (nitroxyde mis à part) de celles obtenues avec du TEMPO (Schéma I-5).

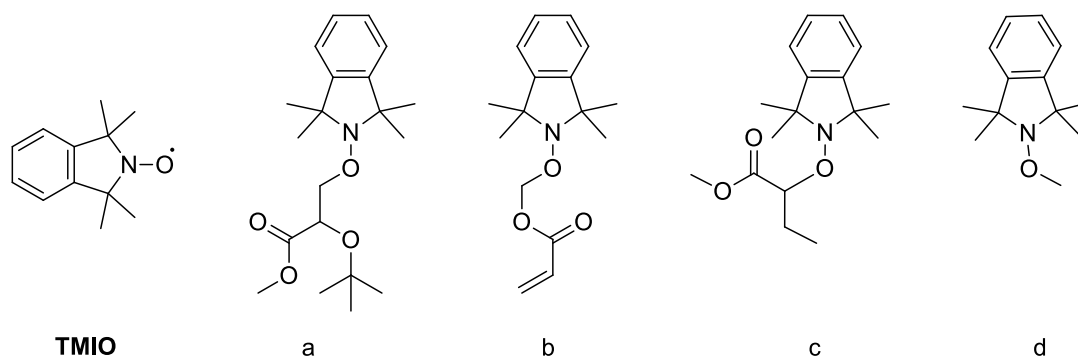


Schéma I-6 : Structures du TMIO et des alcoxyamines obtenues par piégeage

Afin de poursuivre l'étude des mécanismes de l'amorçage de polymérisation radicalaire, l'équipe du CSIRO prépare des oligomères de faibles poids moléculaires en faisant varier différents paramètres de réaction tels que la température, le temps de réaction ou encore la polarité du solvant utilisé. Ainsi, le CSIRO synthétise les premiers oligomères de l'acrylate de méthyle en chauffant le monomère en présence d'une alcoxyamine correspondante un nitroxyde dérivé du TMIO, le 1,1,3,3-tétraéthylisoindoline-2-oxyl (TEISO) (Schéma I-7). Ces expériences marquent le début de la NMP<sup>50</sup>.

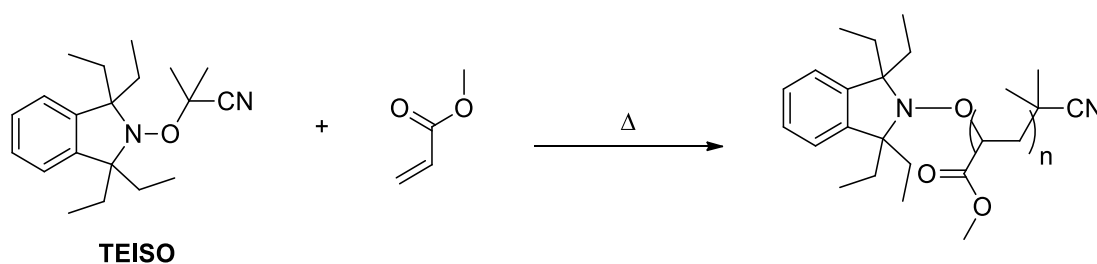


Schéma I-7 : Première polymérisation par NMP faite par le CSIRO avec  $n : 1 < n < 70$

Depuis ces premiers pas, de nombreux nitroxydes ont été préparés pour des applications en NMP. De manière non exhaustive, nous pouvons citer par exemple le DPAIO (2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yl-*N*-oxyl), un nitroxyde à 5 chaînons préparé par l'équipe du Pr. L. Greci qui permet la polymérisation radicalaire contrôlée du méthylméthacrylate de méthyle<sup>51</sup>. Cependant, le contrôle de la polymérisation d'autres monomères tels que le styrène ou d'acrylates est difficile. Nous pouvons également citer les nitroxydes de type PROXYL (Schéma I-8) portant différentes fonctions sur le cycle, préparés par Yamada<sup>52</sup> et Sogah<sup>53</sup>. Les auteurs ont étudié l'influence de leurs structures sur les vitesses de polymérisation. Selon la nature des substituants du cycle, un contrôle de la polymérisation du styrène est observé avec cependant, une distribution des masses molaires très élargie en début de polymérisation (valeur de 2.2 à 25% de conversion). Cameron<sup>54,55</sup> démontre que le PROXYL lui-même peut contrôler la polymérisation de l'acrylate de butyle conférant un caractère vivant à celle-ci mais avec cependant un faible contrôle puisque la dispersité est comprise entre 1.8 et 2.5.



PROXYL

Dérivés du PROXYL

Schéma I-8 : Structures du PROXYL et de ses dérivés

## II.A.2 Les nitroxydes linéaires

L'équipe de Tordo<sup>56,57</sup> a noté que les réactions de polymérisation sont mieux contrôlées lorsque la fonction aminoxyle est soumise à de forts effets électronique et stérique. Ainsi, ils préparent un nitroxyde portant un groupement phosphonate électroattracteur et fortement encombré en position  $\beta$  de la fonction aminoxyle appelé SG1 (Schéma I-9). Ils utilisent d'abord le SG1 seul dans la polymérisation radicalaire du styrène en présence d'AIBN comme amorceur de réaction<sup>58</sup>. Au bout de 7h à 123°C, des polymères de styrène de masses molaires d'environ 16000 g.mol<sup>-1</sup> avec une dispersité faible de 1.12 sont obtenus. Forts de ces résultats prometteurs, des alcoxyamines dérivées de ce nitroxyde sont synthétisées pour une application à la NMP. Ainsi, l'alcoxyamine MAMA-SG1 connue sous le nom de BlocBuilder MA<sup>®</sup> (Schéma I-9), brevetée et vendue actuellement par Arkema, permet de polymériser de nombreux monomères comme les acrylates et les styréniques.

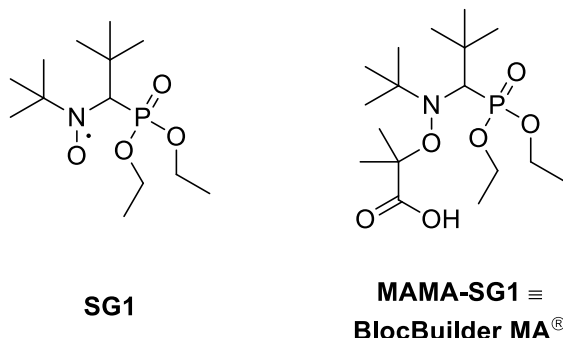


Schéma I-9 : Structures du SG1 et du BlocBuilder

## II.B Théorie de la NMP

### II.B.1 Effet radical persistant

La notion de persistance/stabilité pour un radical est relative et il est nécessaire de poser quelques repères pour comprendre la notion d'effet radical persistant. En 1976, Ingold<sup>59</sup> propose une définition pour différencier un radical transitoire d'un radical persistant. Il compare la stabilité d'un radical méthyle à celle d'un radical trityle. En phase liquide ou gazeuse, un radical méthyle peut dimériser ( $\bullet\text{CH}_3 + \bullet\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ ) ou réagir avec une autre molécule du milieu ( $\bullet\text{CH}_3 + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R}\bullet$ ). Le radical méthyle ( $t_{1/2} = 2,0 \cdot 10^{-5}$  s à température ambiante) est donc appelé radical transitoire. En revanche, une solution déoxygenée du radical triphénylméthyle peut se garder plusieurs jours à température ambiante. Ainsi, Ingold propose de prendre le temps de demi-vie  $t_{1/2}$  du radical méthyle comme référence : si un radical a une durée de vie nettement plus longue que celle du radical méthyle, celui-ci est alors dit persistant. Un radical est dit stable s'il a une persistance infinie et s'il est donc peu réactif à l'air et à l'humidité à température ambiante.

Les travaux de Fischer<sup>14,60</sup> ont permis de rationaliser l'effet radical persistant qui est à l'origine d'une réactivité radicalaire spécifique. Fischer explique que l'effet radical persistant peut s'établir lors de la formation simultanée d'un radical dit persistant ou stable  $\text{Y}\bullet$  et d'un radical transitoire  $\text{R}\bullet$  à partir d'une molécule  $\text{R-Y}$  (Schéma I-10 (**R1**)). Mais cet effet est réellement établi lorsque la vitesse de recombinaison du radical persistant avec lui-même (**R3**) est plus faible que celle du radical transitoire (**R4**) d'au moins 4 ordres de grandeur soit  $k'_t \gg k_t$ . Cet effet radical persistant ne vaut qu'en l'absence de réactions secondaires parasites.



Lorsque la réaction **R1** a lieu,  $R\cdot$  et  $Y\cdot$  commencent à s'accumuler dans le milieu jusqu'à atteindre une concentration suffisamment importante pour que des réactions de recombinaison puissent avoir lieu, généralement par recombinaison de  $R\cdot$  et de  $Y\cdot$  (**R2**) ou par perte irréversible de  $R\cdot$  lors d'une réaction de dimérisation (**R4**). Cette dernière réaction abaisse la concentration en  $R\cdot$  et du radical persistant  $Y\cdot$  s'accumule dans le milieu puisque la réaction **R3** de dimérisation de  $Y\cdot$  se fait difficilement. La réaction de recombinaison (**R2**) entre les radicaux  $R\cdot$  et  $Y\cdot$  est alors prépondérante.

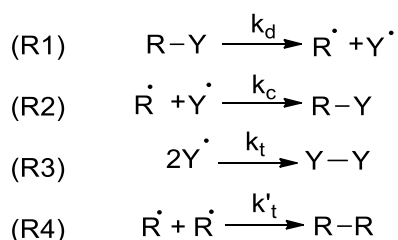


Schéma I-10 : Mécanisme mis en œuvre lors de l'effet radical persistant

Dans le cas d'une réaction de polymérisation, ces radicaux  $R\cdot$  peuvent également réagir en présence de monomères pour donner des chaînes de polymères  $P_n\cdot$  (**R5** Schéma I-11).

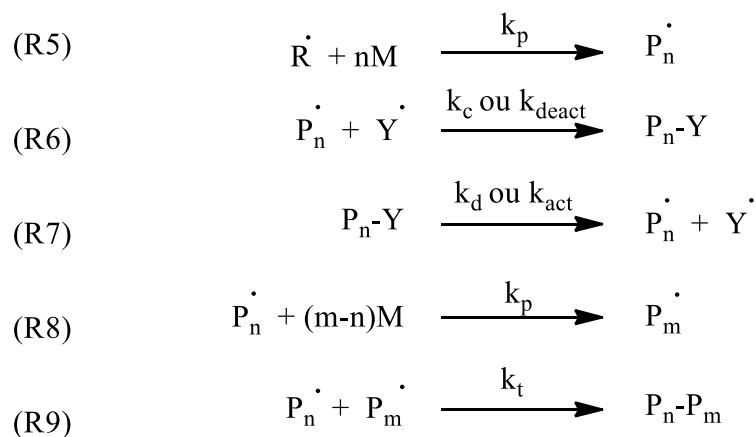


Schéma I-11 : Application à la polymérisation radicalaire soumis à l'effet radicalaire persistant

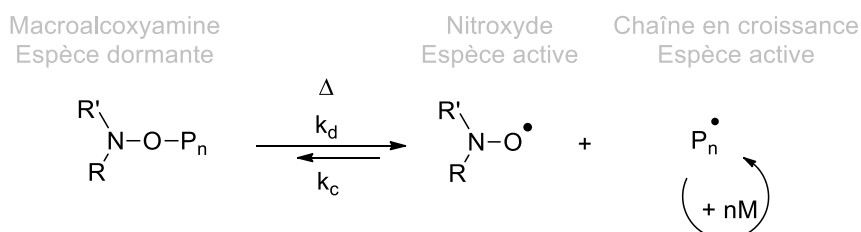
Ces chaînes en croissance  $P_n\cdot$  réagissent ensuite avec les espèces  $Y\cdot$  qui se sont accumulés dans le milieu (avec une constante de désactivation  $k_{deact}$  ou avec une constante de couplage  $k_c$  (**R6**)). Les espèces dormantes peuvent se dissocier et reformer les chaînes en croissance (avec une constante d'activation  $k_{act}$  ou avec une constante de dissociation  $k_d$  (**R7**)) par voie thermique, photochimique ou encore avec un catalyseur approprié (pour une réaction d'ATRP). Ces radicaux peuvent toujours réagir avec des monomères (avec une constante de

polymérisation  $k_p$  (**R8**) ou des réactions de terminaison (avec une constante  $k_t$ ) pour former  $P_n-P_n$  (**R9**). Chaque réaction de terminaison entraîne alors une accumulation des espèces  $Y\cdot$  dans le milieu déplaçant ainsi l'équilibre vers la formation de  $P_n-Y$ . Les réactions de terminaison sont donc défavorisées et leur nombre diminue au cours du temps.

Dans un système soumis à l'effet de radical persistant, les chaînes de polymères en croissance sont obtenues et piégées par un processus d'activation/désactivation (échange entre espèces dormantes et espèces vivantes) et non pas suivant un processus d'initiation/terminaison comme en polymérisation radicalaire conventionnelle. Parmi ces systèmes, nous retrouvons la polymérisation contrôlée par le cobalt (CMRP), par transfert d'atome (ATRP) ou contrôlée par les nitroxydes (NMP). Cette dernière technique sera plus détaillée dans la partie suivante.

## II.B.2 Principe de la NMP

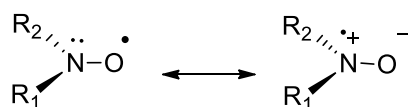
Cette technique repose sur l'utilisation d'un nitroxyde comme agent de contrôle ( $Y\cdot$ ) associé à un radical transitoire capable d'amorcer la polymérisation. Le nitroxyde étant un radical stable, l'effet radical persistant peut s'établir et un équilibre dynamique se met en place entre des espèces dites actives et des espèces dites dormantes (Schéma I-12). Les espèces actives sont les macroradicaux, polymères en croissance dans le milieu et les espèces dormantes, quant à elles, sont des macroalcoxyamines issues du piégeage des radicaux polymères par l'agent de contrôle. Il apparaît fondamental que le nitroxyde utilisé soit stable dans les conditions de la réaction de polymérisation. En particulier, une température de polymérisation trop élevée peut conduire à la destruction du nitroxyde et donc à la perte de contrôle.



**Schéma I-12 : Polymérisation contrôlée par les nitroxydes**

Les radicaux aminoxyyles sont persistants et cette propriété s'explique par une liaison  $\pi_{N-O}$  à 3 électrons. La liaison N-O des nitroxydes avec une énergie de liaison d'environ

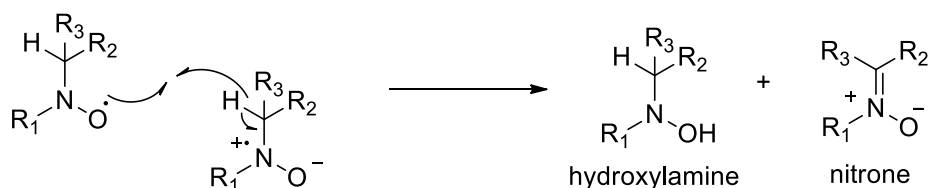
418 kJ.mol<sup>-1</sup> se situe entre une liaison simple N-O (201 kJ.mol<sup>-1</sup>) et une liaison double N=O (607 kJ.mol<sup>-1</sup>). La délocalisation de l'électron célibataire participe à la stabilisation de ces molécules. Ainsi, le nitroxyde peut présenter deux formes mésomères limites (Schéma I-13) où l'électron célibataire est centré soit sur l'azote soit sur l'oxygène.



**Schéma I-13 : Formes mésomères des nitroxydes** <sup>61</sup>

La dimérisation de ces radicaux nitroxydes n'est pas favorisée<sup>62</sup> (contrairement à celle des radicaux centrés sur le carbone) puisque la dimérisation n'augmente pas le nombre d'électrons liants. Le gain d'énergie de la dimérisation (145 kJ.mol<sup>-1</sup>) n'est pas suffisant pour contrebalancer l'énergie de délocalisation de l'électron célibataire (250 kJ.mol<sup>-1</sup> pour 2 molécules).

La présence ou non d'un atome d'hydrogène en position  $\alpha$  de l'azote influe sur la stabilité du nitroxyde. En effet, pour les nitroxydes possédant un atome d'hydrogène en position  $\alpha$  de l'azote, une dégradation de la molécule peut avoir lieu par dismutation. Typiquement, il y a arrachement d'un atome d'hydrogène par la fonction aminoxyle pour former une nitrone et une hydroxylamine (Schéma I-14). En revanche, lorsque le nitroxyde est suffisamment encombré stériquement (groupements volumineux autour de la fonction aminoxyle)<sup>63,64</sup> comme peuvent l'être le SG1 ou le TIPNO, cette réaction bimoléculaire est défavorisée.

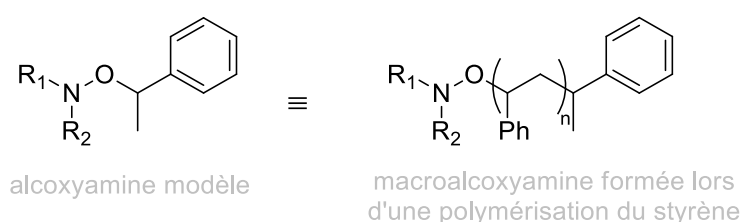


**Schéma I-14 : Réaction de dismutation d'un nitroxyde portant un atome d'hydrogène sur un carbone en position  $\alpha$  de l'azote**

Dans le cadre d'une polymérisation contrôlée par les nitroxydes, l'amorçage peut être effectué en utilisant soit un système monocomposant soit bicomposant. Ce dernier s'effectue en utilisant un amorceur conventionnel en présence de l'agent de contrôle (nitroxyde), ajouté en sus au mélange réactionnel. Le système monocomposant s'effectue en utilisant une alcoxyamine. Sous l'effet de la température, une alcoxyamine peut se rompre suivant la

liaison NO-C, conduisant à l'obtention d'un nitroxyde et d'un radical (transitoire) centré sur un atome de carbone. Ainsi, une alcoxyamine choisie de façon adéquate est en mesure d'être la source de l'agent de contrôle et la source d'un radical (alkyle) transitoire qui amorce le processus de polymérisation.

De nombreuses études ont été menées sur des alcoxyamines modèles afin de comprendre l'influence à la fois de la structure géométrique et de la structure électronique du fragment nitroxyde et du fragment alkyle de l'alcoxyamine sur les coefficients de dissociation homolytique  $k_d$  et de recombinaison  $k_c$  (Schéma I-15).



**Schéma I-15 : Alcoxyamine modèle du polystyrène**

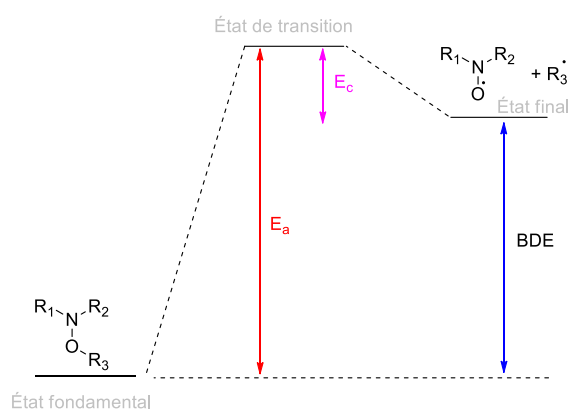
La constante d'équilibre  $K$  se définit comme le rapport de la constante de vitesse de dissociation  $k_d$  sur la constante de recombinaison  $k_c$  et est une indication sur le contrôle de la polymérisation (Schéma I-11) :

$$K = \frac{k_d}{k_c}$$

Ainsi, si  $K$  est trop faible, les espèces dormantes seront prédominantes, ce qui a pour conséquence, le fort ralentissement voire l'inhibition de la polymérisation. Si, au contraire,  $K$  est trop élevée, la vitesse de polymérisation sera accélérée mais sera accompagnée d'une perte de contrôle. La valeur de la constante  $K$  et plus particulièrement celle de  $k_d$  dépendent principalement de la force de la liaison NO-C de l'alcoxyamine (et donc de l'énergie de liaison (BDE)), qui dépend elle-même de la structure du nitroxyde et de celle du radical alkyle  $R\bullet$  ou  $P_n\bullet$ . Entre 20 et 120°C, la constante de combinaison  $k_c$  (Schéma I-11) varie entre  $10^4$  et  $10^8$  L.mol<sup>-1</sup> quelles que soient les structures du nitroxyde et du radical alkyle. En revanche, le coefficient de dissociation  $k_d$  peut varier entre 10 et  $10^{-10}$  s<sup>-1</sup> sur la même gamme de température.

Cette énergie de liaison peut être mesurée directement par diverses techniques : HPLC, RMN ou par spectroscopie RPE. Le principe consiste à suivre l'évolution de la concentration en alcoxyamine (HPLC, RMN) ou en nitroxyde (RPE) au cours du temps. Il faut par

précaution supprimer la réaction inverse. Ainsi, en chauffant une solution d'une alcoxyamine modèle en présence d'oxygène directement dans la cavité du spectromètre RPE, le nitroxyde s'accumule dans le milieu. La constante de dissociation  $k_d$  peut être déterminée et par la loi d'Arrhénius, la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction est ensuite calculée. Considérant, par ailleurs, le postulat de Hammond qui spécifie que dans le cas d'une réaction endothermique, l'état de transition a une énergie proche de celle des produits de la réaction, l'énergie de combinaison  $E_c$  par rapport  $E_a$  est négligeable. Au final, l'énergie d'activation  $E_a$  est alors estimée comme équivalente à l'énergie de la liaison (BDE) de la liaison NO-C (Figure I-6).



**Figure I-6 : Diagramme énergétique de la dissociation d'alcoxyamines**

Si certains radicaux nitroxydes sont manipulables comme tout composé organique, il apparaît fondamental que le nitroxyde utilisé soit suffisamment stable dans les conditions de la réaction de polymérisation. De nombreuses études ont été menées afin de définir les paramètres pertinents et de comprendre leurs rôles sur les coefficients de dissociation homolytique  $k_d$  et de recombinaison  $k_c$  propres à chaque alcoxyamine.

### II.B.3 Vitesse d'homolyse

#### II.B.3.a Rappel : Relation structure réactivité

En 1995, Moad et Rizzardo<sup>65</sup> étudient les temps de demi-vie de différentes alcoxyamines ayant un nitroxyde commun. Les résultats montrent que la combinaison de tous les paramètres tels que les effets stériques, les effets polaires, la stabilité du radical partant ou encore la nature du solvant joue un rôle primordial dans l'homolyse de l'alcoxyamine ou dans la réaction de couplage retour entre le nitroxyde et le fragment alkyle.

II.B.3.b Influence de la structure du nitroxyde

Moad et Rizzardo<sup>65</sup> ont aussi étudié, par calculs, l'influence de l'effet polaire des substituants liés à l'atome d'azote sur l'homolyse des alcoxyamines correspondantes par rapport à un nitroxyde modèle, le diterbutyl nitroxyde (Schéma I-16).

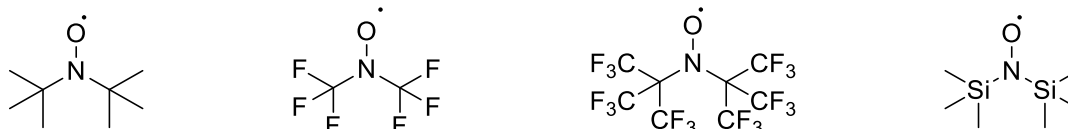


Schéma I-16 : Nitroxydes portant des substituants différents

Les auteurs montrent que les groupes électroattracteurs comme le trifluorométhyle -CF<sub>3</sub> ou -C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> entraînent une augmentation de l'énergie de dissociation de la liaison NO-C car la liaison est stabilisée et l'état de transition déstabilisé. Les alcoxyamines correspondantes sont alors plus difficiles à dissocier par voie homolytique. Ainsi, les nitroxydes correspondants ne peuvent pas être utilisés pour effectuer une NMP. Dans le cas contraire, avec de groupements électrodonneurs comme le triméthylsilyl, la liaison C-O est alors plus facile à casser. En revanche, les alcoxyamines correspondantes à ce nitroxyde ne peuvent être utilisées pour la polymérisation car les liaisons N-Si peuvent également se rompre de façon homolytique et ainsi 1) provoquer des réactions secondaires pendant la polymérisation et 2) conduire à la dégradation du nitroxyde<sup>66</sup>.

Les effets du fragment nitroxyde sur la rupture de la liaison qui nous intéresse sont résumés dans la figure I-7.

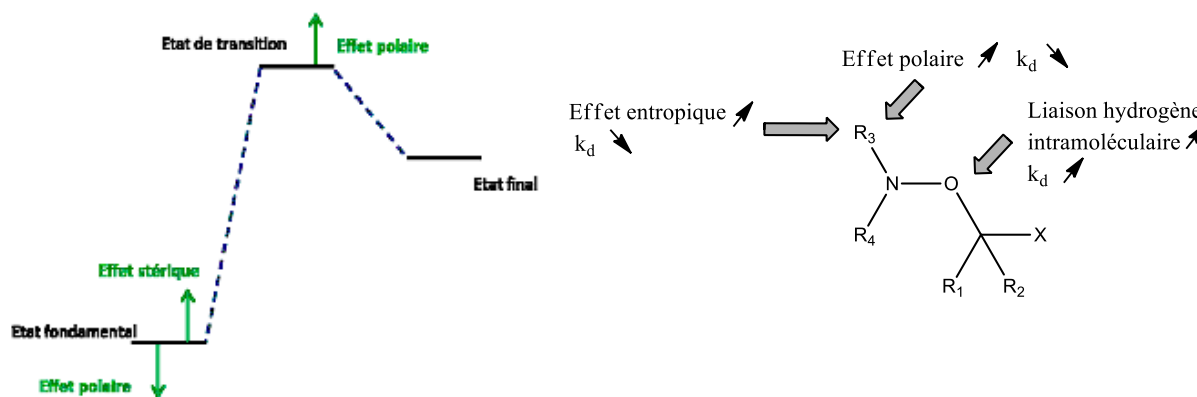


Figure I-7 : Résumé des effets du fragment nitroxyde sur la rupture de la liaison NO-C<sup>67</sup>

Par ailleurs, de nombreuses études ont montré que la constante de vitesse d'homolyse des alcoxyamines peut dépendre de la structure du nitroxyde formé.<sup>50</sup> De même, la constante de vitesse de la réaction de couplage retour dépend également de la structure des nitroxydes (Figure I-8) :

- L'augmentation de la gêne stérique autour de la fonction aminoxyle et autour du radical alkyle déstabilise l'état de transition.
- Stabiliser le radical alkyle revient à stabiliser les réactifs (effet enthalpique) et ralentit la cinétique de réaction.
- Les groupes électroattracteurs déstabilisent les réactifs (effets polaires).
- L'augmentation de la polarité du solvant permet d'augmenter la vitesse de réaction.<sup>68</sup>

Dans le cas d'une alcoxyamine où le nitroxyde est un cycle, plus la taille de ce cycle augmente, moins la liaison C-O est forte par effet entropique. Ainsi, l'homolyse s'effectue plus rapidement.<sup>65</sup>

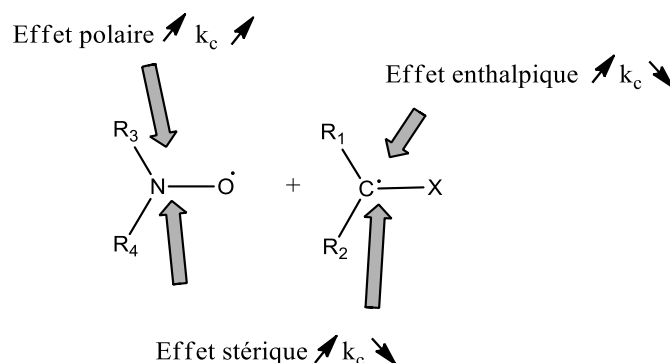


Figure I-8 : Effets des radicaux nitroxyde et alkyle sur la formation de la liaison NO-C<sup>67</sup>

Pour l'application à la NMP, de nombreuses recherches ont été effectuées en synthétisant des alcoxyamines portant des groupements R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> encombrants. Cependant, ces études ont montré que la vitesse de dissociation des alcoxyamines était en fait aussi dépendante de la nature du fragment alkyle alors que la structure du nitroxyde influe surtout sur les caractères vivant et contrôlé de la polymérisation.

### II.B.3.c Influence du fragment alkyle

Bertin *et al.* résumant dans une revue<sup>69</sup> les effets du fragment alkyle d'alcoxyamines sur la constante de dissociation  $k_d$  (Figure I-9). Il en découle les généralités suivantes<sup>67</sup> :

- La stabilisation du radical alkyle libéré stabilise l'état de transition

- La taille du fragment alkyle peut déstabiliser l'alcoxyamine par effet stérique
- Des groupes électroattracteurs déstabilisent l'alcoxyamine par effets polaires
- La présence d'un effet anomérique stabilise l'alcoxyamine

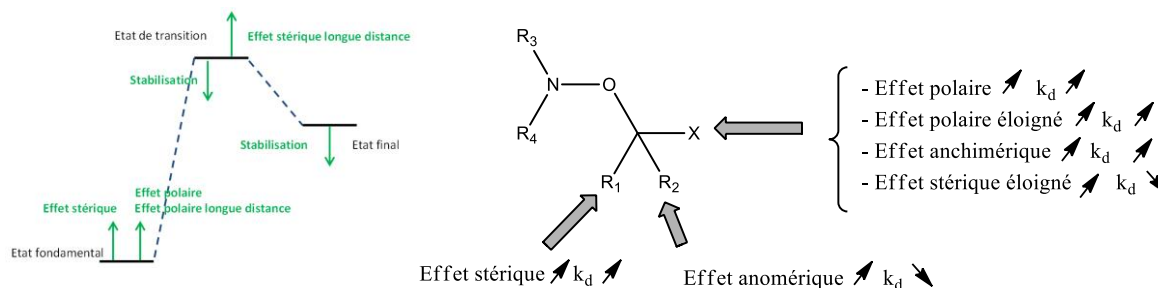


Figure I-9 : Résumé de l'influence du fragment alkyle sur l'homolyse de la liaison NO-C <sup>67</sup>

Ces effets ont été montrés pour tous les types d'alcoxyamines <sup>70,71</sup>.

L'utilisation des alcoxyamines comme amorceur/contrôleur en NMP nécessite donc la prise en compte de l'ensemble des paramètres présentés ci-dessous lors de la conception et de la synthèse des nitroxydes et a fortiori, des alcoxyamines correspondantes. En particulier, il faut tenir compte de la force de la liaison NO-C qui gouverne en partie l'équilibre entre les espèces dormantes et actives décrites plus haut. Nous traiterons par la suite la synthèse des alcoxyamines.

## II.C Synthèse d'alcoxyamines

Les alcoxyamines sont donc des composés clef en NMP. Les paragraphes suivants décrivent leur préparation dont une étape importante est l'obtention du nitroxyde correspondant qui est couplé à un fragment alkyle pour conduire à une alcoxyamine.

### II.C.1 Préparation de nitroxydes

Il existe plusieurs méthodes possibles pour obtenir des nitroxydes : (Schéma I-17)

- Par oxydation des amines
- Par réaction de spin-trapping
- Par oxydation des hydroxylamines
- Par réduction des composés nitro
- Par piégeage des radicaux aminyles



Les voies a, b, c sont les voies de synthèses les plus souvent reportées dans la littérature en raison de leur facilité de mise en œuvre mais aussi de l'accessibilité des composés de départ tels que les amines ou les nitrones.

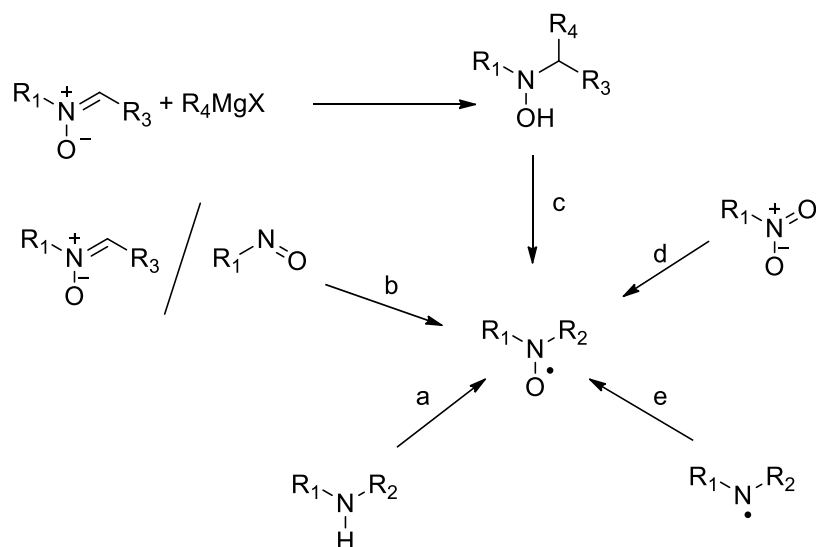


Schéma I-17 : Voies de synthèses conduisant aux radicaux nitroxydes

#### II.C.1.a La voie a : Oxydation des amines secondaires

C'est la méthode la plus courante pour obtenir des nitroxydes. En général, la réaction du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur métallique est le moyen le plus souvent utilisé pour sa facilité de mise en œuvre et ses bons rendements obtenus<sup>72-74</sup>. Ce type d'oxydation nécessite un large excès de peroxyde d'hydrogène, des temps de réaction longs (une journée ou plus) mais il est également possible que d'autres fonctionnalités réagissent dans ces conditions. L'utilisation de peracides tels que l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA)<sup>75</sup> permet de raccourcir les temps de réaction (de 30 min à quelques heures). Les nitroxydes sont obtenus avec des rendements de moyens à bons<sup>75,76</sup> à partir d'amines secondaires. D'autres oxydants comme l'oxone<sup>77,78</sup> ou encore les hydroperoxydes d'alkyle<sup>79</sup> peuvent également être utilisés. Le TEMPO et le SG1 sont des exemples de nitroxydes produits par cette voie : le TEMPO est oxydé à partir de la pipéridine correspondante<sup>73</sup> et le nitroxyde *N*-*tert*-butyl-*N*-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] (SG1) à partir de l'aminophosphonate correspondant<sup>80</sup>.

#### II.C.1.b La voie b : Réaction avec des pièges à radicaux (Spin-trapping)

Les composés nitroso sont capables de piéger des radicaux libres et d'ainsi former des nitroxydes. Cependant, il est difficile d'obtenir uniquement le nitroxyde selon cette méthode

puisque le nitroxyde formé est lui-même très réactif avec les radicaux alkyles pour conduire à l'alcoxyamine correspondante. Les nitrones utilisées dans la technique du spin trapping<sup>81,82</sup> ont la propriété de piéger les radicaux libres carbonés mais avec des vitesses d'addition moindres comparées aux nitroso. Ainsi le piégeage des radicaux alkyles conduit aussi à une double addition et à l'obtention d'alcoxyamines.

### II.C.1.c La voie c : Oxydation des hydroxylamines

Les hydroxylamines sont en général obtenues lors de la réaction d'une nitrone avec un réactif de Grignard<sup>83</sup> dans le cadre de la préparation des nitroxydes. Les hydroxylamines encombrées s'oxydent facilement à l'air. Il est donc difficile de les isoler pures sans trace de dérivés de nitroxydes. Les sels de cuivre(II) catalysent cette réaction d'oxydation en présence d'oxygène moléculaire. Cette méthode a notamment été utilisée pour préparer des séries de nitroxydes de type TIPNO. Il est possible d'utiliser d'autres oxydants doux comme les oxydes d'argent<sup>84</sup> ou de plomb<sup>85</sup>, le périodate de sodium<sup>86</sup> ou éventuellement l'eau oxygénée en présence de tungstate de sodium.

### II.C.1.d La voie d : Réduction des composés nitro

La réduction du *tert*-nitrobutane en présence de sodium métallique suivi d'une hydrolyse a permis la synthèse de di-*tert*-butylnitroxyde<sup>87</sup>. Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir divers nitroxydes di-*tert*-alkyle à partir de leurs nitroalkanes correspondants. Par ailleurs, la réaction entre le phénylesodium et le *tert*-nitrobutane donne, après hydrolyse, le *tert*-butylphénylnitroxyde<sup>88</sup> (Schéma I-18).

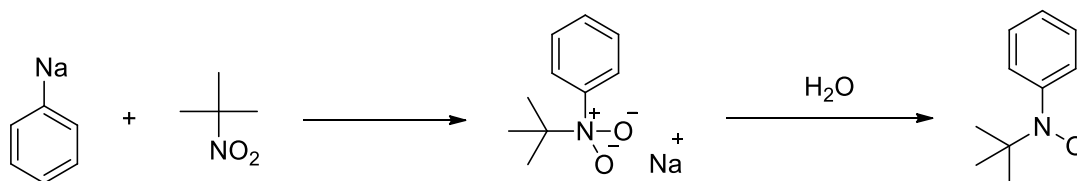


Schéma I-18 : Synthèses de nitroxydes par réduction de nitroalkanes<sup>88</sup>

### II.C.1.e La voie e : Piégeage des radicaux aminyles

Les radicaux aminyles peuvent réagir avec l'oxygène pour former des nitroxydes (Schéma I-16). Ces radicaux aminyles sont eux-mêmes formés par thermolyse ou photolyse

de *N*-chloroamides, de *N*-nitrosoamines<sup>89</sup>, de tétrazènes ou d'hydrazines ou par arrachement d'atome d'hydrogène<sup>90</sup> sur des amines secondaires.

### II.C.2 Préparation des alcoxyamines

L'intérêt suscité par les alcoxyamines en science des matériaux a conduit les équipes de recherches à mettre au point de nouvelles voies d'obtention des alcoxyamines et il existe désormais différentes méthodes pour les obtenir :<sup>91,92</sup>

- Par réarrangement de Meisenheimer
- Par alkylation des hydroxylamines
- Par réaction d'un sel d'oxoammonium sur des énolates
- Par réaction entre un radical libre carboné et un nitroxyde

Les 3 premières méthodes sont peu courantes et la réaction d'un radical libre avec un nitroxyde est la voie favorisée pour obtenir ces composés. Il existe de nombreuses méthodes pour préparer *in situ* un radical alkyle qui, en présence d'un nitroxyde préparé au préalable conduira à une alcoxyamine (Schéma I-19).

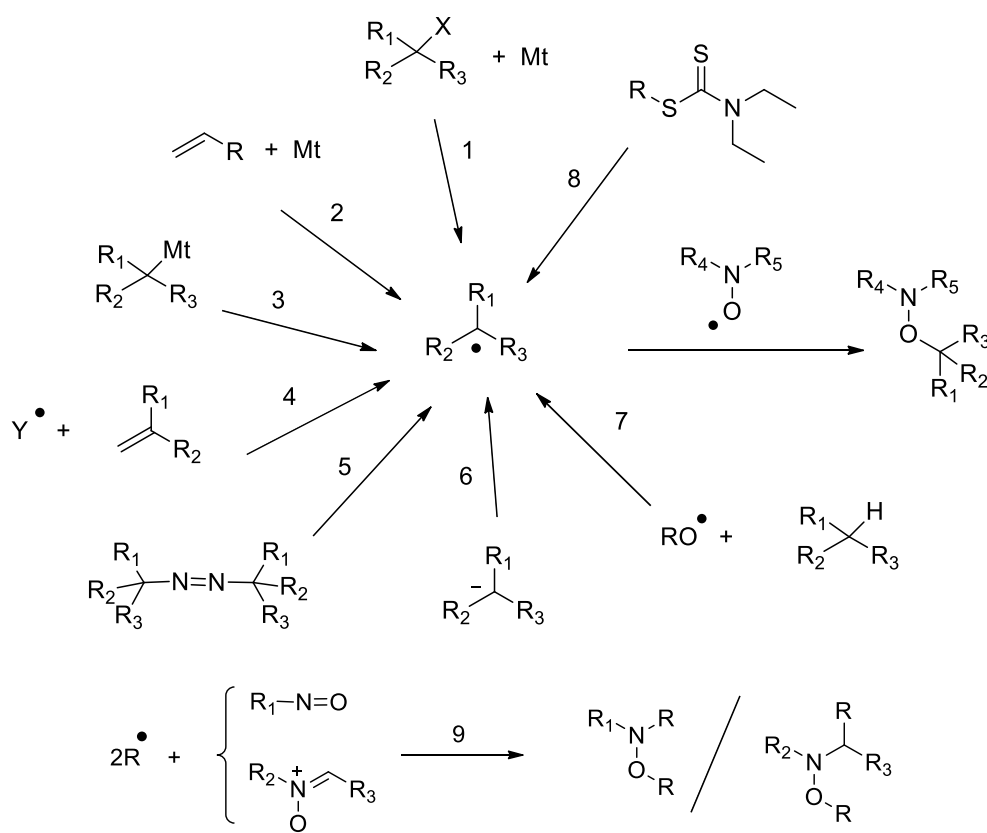


Schéma I-19 : Différentes voies d'obtention de radicaux carbonés

1. Réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome
2. Réaction de complexes métalliques avec des alcènes
3. Utilisation de réactifs de Grignard
4. Addition radicalaire sur des oléfines
5. Décomposition de composés de type azoïque
6. Oxydation d'énolates d'esters
7. Arrachement d'atome d'hydrogène en présence de peroxydes
8. Photodécomposition de dithiocarbamate d'alkyle
9. Spin-trapping de radicaux carbonyles par des composés de type nitroso ou nitron.

Seule la voie 1 sera détaillée dans la suite de ce document car elle a été utilisée pour l'obtention des alcoxyamines que nous avons préparées durant ce travail de thèse.

Cette méthode connue sous le nom d'ATRA a été mise au point par Matyjaszewski<sup>93</sup> pour préparer des alcoxyamines à base de TEMPO. Pour cette réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA), il est nécessaire d'utiliser du cuivre(0), du cuivre(II), un ligand, un halogénure d'alkyle et un nitroxyde. En effet, le cuivre(0) permet la réduction du cuivre(II) en cuivre(I) qui arrache l'halogène de l'halogénure d'alkyle pour former un radical alkyle qui est piégé par le nitroxyde pour former l'alcoxyamine d'intérêt. La présence de ligand permet de solubiliser les sels de cuivre et de favoriser la réaction de transfert d'halogène. Pour que cette réaction soit totale, il faut que le cuivre(0) soit en excès par rapport à l'halogénure d'alkyle afin de reformer le complexe de cuivre(I)<sup>94</sup>.

Nous avons vu précédemment que la NMP peut être un outil pratique pour réaliser des polymérisations contrôlées. Cependant, elle a l'inconvénient de ne pas fonctionner sur une certaine gamme de monomères comme les monomères non activés (éthylène, acétate de vinyle). Le problème se situe au niveau de l'énergie à fournir pour rompre la liaison d'intérêt NO-C. Il faut parfois chauffer le milieu réactionnel à de hautes températures pour obtenir la rupture homolytique de la liaison NO-C mais elle peut ne pas être sélective, provoquant également la décomposition de l'alcoxyamine utilisée. Un autre mode d'activation est donc nécessaire pour permettre la dissociation de la liaison qui nous intéresse sans décomposer l'alcoxyamine.

### III Photopolymérisation radicalaire contrôlée

#### III.A Introduction à la photopolymérisation

Toutes les méthodes de PRC présentées jusqu'ici fonctionnent en mode thermique. Cette dernière décennie a vu fleurir de nombreux travaux sur la photopolymérisation en raison de ses avantages économiques et écologiques. Par exemple, la photopolymérisation associée à l'impression 3D est sur le point de révolutionner notre façon de concevoir et de fabriquer les objets aussi bien en industrie que dans notre vie de tous les jours. Ces techniques permettent de fabriquer des objets de toute forme, de toute taille (du micron à plusieurs dizaines de centimètres), de manière rapide et peu coûteuse. De nombreux domaines sont concernés par les applications de la photopolymérisation dans le contexte de l'impression 3D, le transport, le sport, la santé (prothèses), pour n'en citer que quelques-unes. La photopolymérisation est effectuée bien souvent sans solvant, à pression atmosphérique et à température ambiante ce qui peut permettre l'incorporation de molécules thermosensibles (comme des enzymes, des peptides ou des composés pharmaceutiques) dans les polymères pendant la polymérisation<sup>95</sup>. Elle possède de nombreux avantages liés à l'utilisation d'une source de lumière. Cette méthode permet un contrôle spatial car la polymérisation n'a lieu que dans les zones ou surfaces éclairées. Elle permet un contrôle temporel simple puisque la polymérisation commence et se déroule ou s'arrête quand l'irradiation lumineuse a lieu ou cesse. Cette technique est en outre moins énergivore comparée à la polymérisation thermique. Toutes ces caractéristiques font de la photopolymérisation une méthode à la fois pratique et plus respectueuse de l'environnement. Cette technique requiert l'utilisation de molécules photosensibles appelées photoamorceurs. La propriété des photoamorceurs est d'absorber la lumière et de convertir l'énergie des photons en énergie chimique. Cette énergie peut conduire à la rupture de liaisons pour former des radicaux très réactifs qui amorcent la polymérisation. Cependant, cette technique ne permet pas un contrôle des masses molaires des chaînes et ne conduit pas à des polymères qui ont un caractère vivant. Dans de nombreuses applications, ces propriétés seraient très intéressantes pour moduler à façon les propriétés des matériaux préparés. Pour pallier ces inconvénients, des études ont été consacrées au développement de techniques de polymérisation radicalaire contrôlée sous activation photochimique. Si ces études ont un but commun (contrôle et caractère vivant des polymères), elles diffèrent par le type d'agent de contrôle photosensible qu'elles utilisent.

### III.B Fonctionnement des photoamorceurs

Nous avons noté précédemment qu'un photoamorceur a la capacité d'absorber de la lumière. En effet, sous irradiation lumineuse, l'onde incidente de la lumière (les photons) peut entrer en résonance avec le nuage électronique de la molécule et être ainsi absorbée. Cette absorption d'un photon d'énergie  $E = h\nu$  (où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde électromagnétique) permet la transition d'un électron de la molécule, de son état fondamental vers une orbitale vide et antiliante de plus haute énergie. Cette transition correspond généralement au passage de l'électron de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie à l'orbitale vide de plus basse énergie.

Dans le cadre des photoamorceurs organiques, il existe trois transitions électroniques principales qui peuvent avoir lieu. Celles-ci dépendent de la structure des photoamorceurs et aux groupements fonctionnels qu'ils comportent. Ces transitions sont les suivantes :

- Transition de transfert de charge : Cette transition s'observe sur des molécules substituées polarisées ou des molécules possédant des électrons fortement délocalisés. Cette transition est le résultat d'une énergie d'excitation délocalisée sur l'ensemble de la molécule. Elle est généralement provoquée par une absorption à des longueurs d'onde voisines du rouge avec un coefficient d'extinction molaire élevé.
- Transition  $n \rightarrow \pi^*$  : Cette transition électronique a lieu lorsque la molécule porte un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres qui appartient à un groupement insaturé. Cette transition résulte d'une transition d'un électron entre une orbitale moléculaire non-liante  $n$  et une orbitale anti-liante  $\pi^*$  de symétrie différente. La longueur d'onde d'absorption de cette transition se situe aux alentours de 300 nm avec un faible coefficient d'extinction molaire puisque la transition est symétriquement défavorable.
- Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  : Cette transition électronique a lieu dans le cas de molécules portant une double liaison  $C=C$  et a lieu entre une orbitale moléculaire liante  $\pi$  et une orbitale moléculaire anti-liante  $\pi^*$  de même symétrie. La longueur d'onde d'absorption de cette transition se situe en général autour de 180 nm avec un coefficient d'extinction molaire élevé puisque cette transition est symétriquement favorable.

Un diagramme de Jablonski-Perrin permet d'illustrer les processus ayant lieu lors de l'excitation d'une molécule (Figure I-10). Les molécules ont généralement un état électronique fondamental singulet  $S_0$ . En l'irradiant à une longueur d'onde correspondant à au moins l'énergie suffisante pour que la molécule passe de cet état fondamental à un état de plus haute énergie, la molécule absorbe cette énergie et effectue cette transition vers un état excité. Les états excités singulets sont très instables : ils peuvent retourner à l'état fondamental ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) par émission de fluorescence (F) selon une transition radiative ou par conversion interne (IC) selon une transition non radiative (l'excès d'énergie est alors dissipé sous forme de chaleur). Mais ces états excités singulets peuvent aussi passer à des états excités triplets  $T_1$  par conversion intersystème (ISC) par une transition non radiative. Le spin de l'électron change alors d'orientation ce qui allonge la durée de vie de l'état excité triplet par rapport à l'état excité singulet. Finalement, un état excité triplet peut retourner à l'état fondamental ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) par émission de phosphorescence selon une transition radiative ou par conversion interne par une transition non radiative.

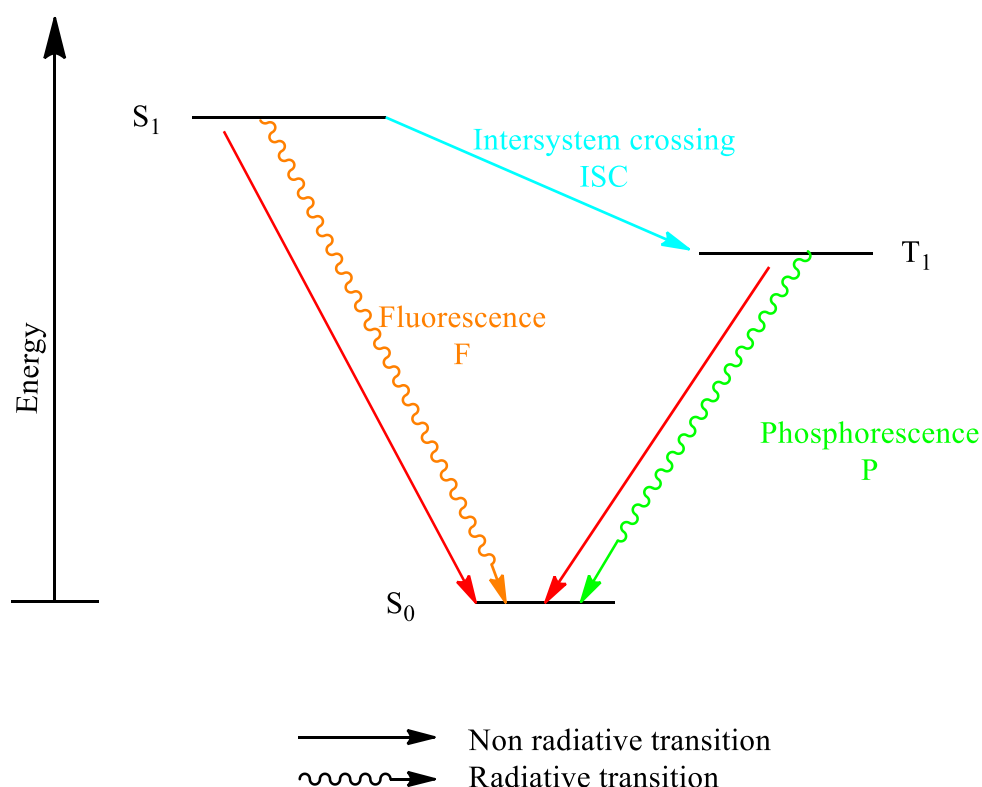


Figure I-10 : Diagramme de Jablonski-Perrin

D'autres réactions peuvent rentrer en compétition avec ces phénomènes à partir des états excités. En effet, par transfert de proton, d'électron ou d'énergie, des espèces actives peuvent être formées et être utilisées pour l'amorçage d'une réaction de polymérisation.

La capacité d'un photoamorceur à former des espèces réactives peut alors être caractérisée par le rendement quantique de formation des espèces réactives  $\phi$  qui correspond au rapport du nombre d'espèces réactives formées sur le nombre de photons absorbés.

### III.C Mécanismes d'activation

Il existe deux modes de photoactivation : le type I qui est une dissociation d'un composé photosensible et le type II où des réactions de transfert électronique photoinduit ont lieu entre 2 molécules<sup>96,97</sup>.

Les amorceurs photosensibles de type I s'homolysent pour donner directement des radicaux qui peuvent initier la réaction. La plupart de ces amorceurs sont des composés carbonylés aromatiques et il en existe de nombreux comme les dérivés de la benzoïne, de l'acétophénone ou encore les phénones d'α-aminoalkyle ou les cétones d'α-hydroxyalkyle. Ils absorbent la lumière à des longueurs d'onde proches de 320-330 nm. L'activation de telles molécules s'effectue donc sous l'irradiation de lampes émettant dans le domaine UV. L'homolyse de ces amorceurs se fait en position α de la fonction carbonyle à partir de leur état excité triplet. Un exemple de cette homolyse est donné pour la benzoïne (Schéma I-20).

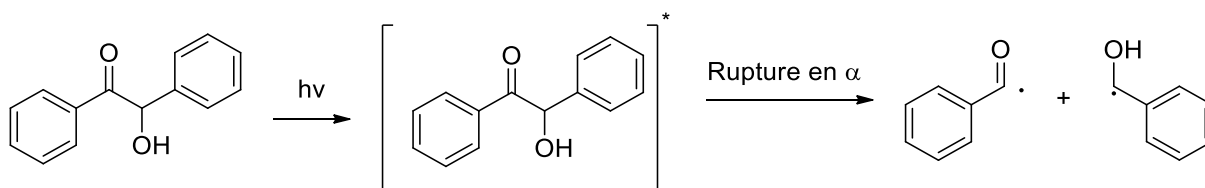
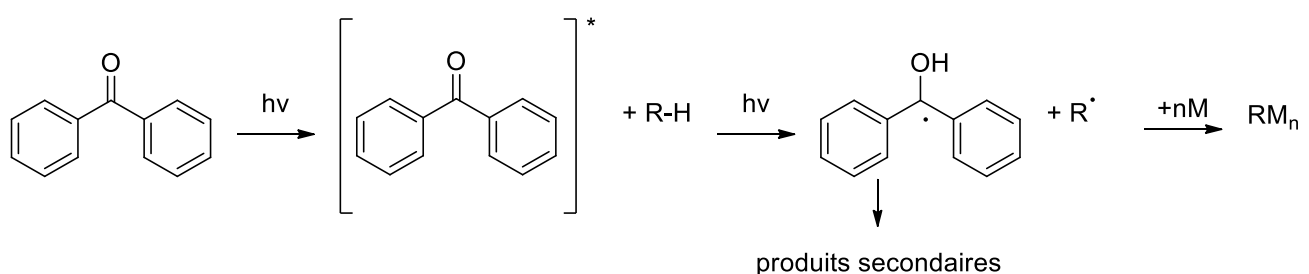


Schéma I-20 : Rupture en α de la benzoïne sous irradiation lumineuse

Les amorceurs de type II quant à eux suivent un processus qui nécessite la présence d'un donneur d'électron. Comme cet amorçage est généralement basé sur une réaction bimoléculaire, la production de radicaux à partir d'amorceurs de type II est plus lente que pour ceux du type I. Ces systèmes sont donc plus sensibles à la désactivation de l'état triplet excité qui mène à l'obtention du radical amorceur. Ce sont souvent des cétones aromatiques et ils absorbent en règle générale également dans l'UV et dans certains cas dans le domaine



visible. L'excitation sous irradiation lumineuse en présence de donneurs d'hydrogène de ces amorceurs de type II, peut donner lieu à deux mécanismes distincts. Le transfert d'hydrogène peut donner directement un radical cétyle et un radical issu du donneur d'atome d'hydrogène par arrachement direct à partir de l'état excité triplet. Ce phénomène est illustré par l'exemple de la benzophénone donné sur le schéma I-21.



**Schéma I-21 : Amorçage de type II par la benzophénone en présence de donneur d'atome d'hydrogène**

Dans un autre cas, les radicaux sont produits par un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton. Un transfert d'électron se produit alors du co-amorceur vers l'amorceur pour former un complexe de charge. Un transfert de proton permet de désactiver ce complexe par formation d'un radical cétyle et un radical correspondant au donneur d'hydrogène.

La suite de ce document présentera les principaux travaux réalisés dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée photochimique depuis les années 1950.

### III.D Les débuts de la PRC photochimique : les photo-iniferters

En 1957, Bianchi *et al.*<sup>98</sup> réalisent une polymérisation du styrène en émulsion dans de l'eau en présence d'émulsifiant et de fluorescéine dans une solution de soude, sous lampe UV, montrant ainsi que la polymérisation radicalaire vivante du styrène était possible. Dans les années 1980, Otsu<sup>4,5,99</sup> propose l'appellation d'*iniferters* (*initiator-transfer agent-terminator*) à ces molécules qui peuvent initier une polymérisation en se décomposant en fragments radicalaires sous irradiation lumineuse. Ceux-ci peuvent par la suite stopper la polymérisation en se recombinant avec les chaînes de polymères en croissance et agir comme agent de transfert. Il utilise alors le disulfide de tétraéthyluram (TTDS), le disulfide de dibenzoyle (DBDS) et le N,N-diéthylthiocarbamate de benzyle (BDT) (Schéma I-22) pour polymériser le MMA et le styrène sous irradiation lumineuse. Les résultats suggèrent une polymérisation contrôlée puisqu'il existe une relation linéaire entre le taux de conversion en monomère et la masse molaire des polymères obtenus.

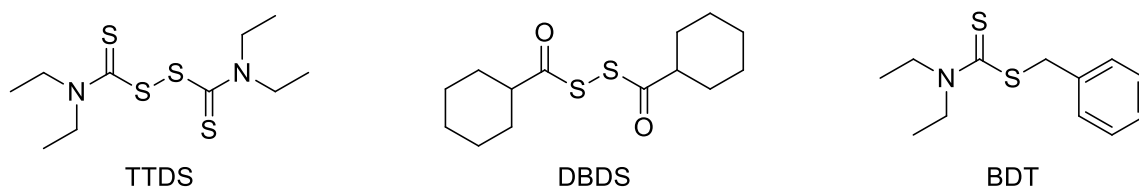


Schéma I-22 : Structures du TTDS, DBDS et du BDT

Il existe deux grandes classes de photo-iniferters : les composés de type disulfure et les dithiocarbamates (Schéma I-23).

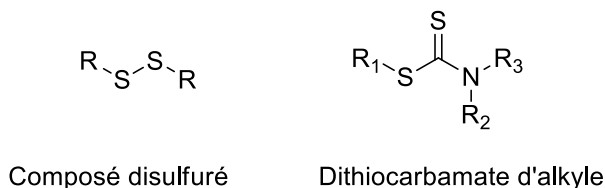


Schéma I-23 : Structure des deux classes de photo-iniferters

Celles-ci se décomposent selon la liaison R-S, R pouvant représenter un groupe alkyle ou un groupement lié au soufre par un hétéroatome (Schéma I-24).

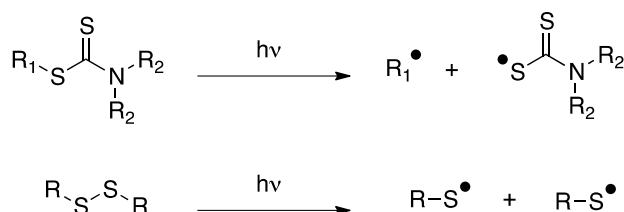


Schéma I-24 : Dissociation des deux familles de photo-iniferters

La famille de dithiocarbamates d'alkyle est la plus utilisée car celle des disulfures ne peut contrôler la réactivité des radicaux pendant l'étape de propagation et par extension conduire à la préparation de copolymères à blocs.<sup>5</sup>

Dans une polymérisation par photo-iniferters, une liaison peut être rompue par irradiation UV menant ainsi à l'amorçage d'une polymérisation. Enfin, la recombinaison avec les fragments radicalaires issus de l'iniferters mène à l'arrêt de la croissance des polymères. Les chaînes de polymères obtenus peuvent, par la suite, être réactivées sous irradiation UV. Un équilibre de terminaison réversible est alors mis en place (Schéma I-25).

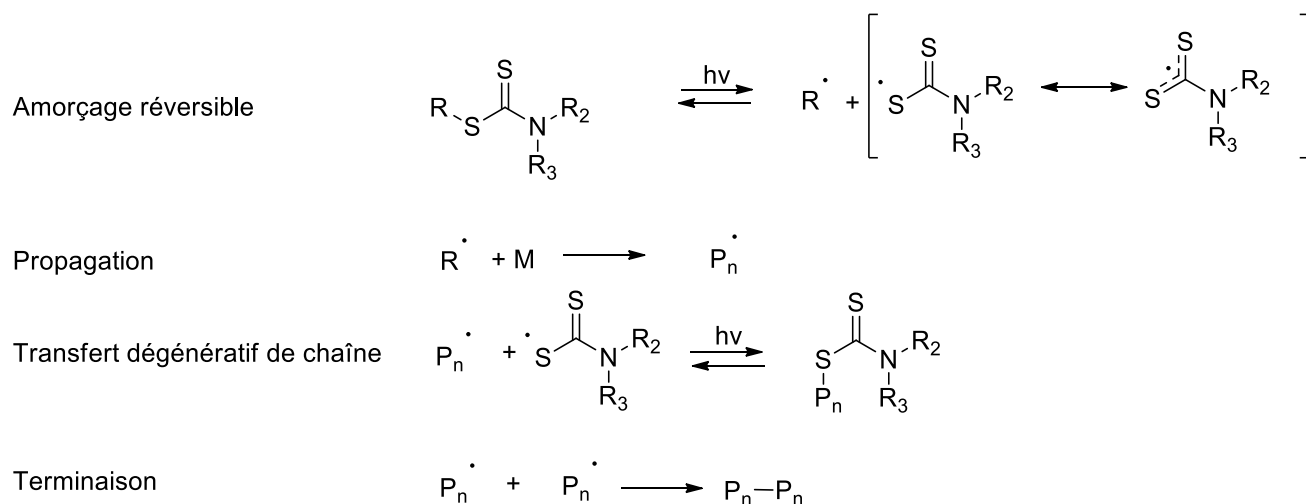


Schéma I-25 : Mécanisme de polymérisation par photo-iniferter<sup>100</sup>

Ce concept a permis à Otsu de contrôler la polymérisation du styrène en présence du *N,N*-diéthylthiocarbamate de benzyle et de proposer le mécanisme présenté sur le Schéma I-26.<sup>4</sup>

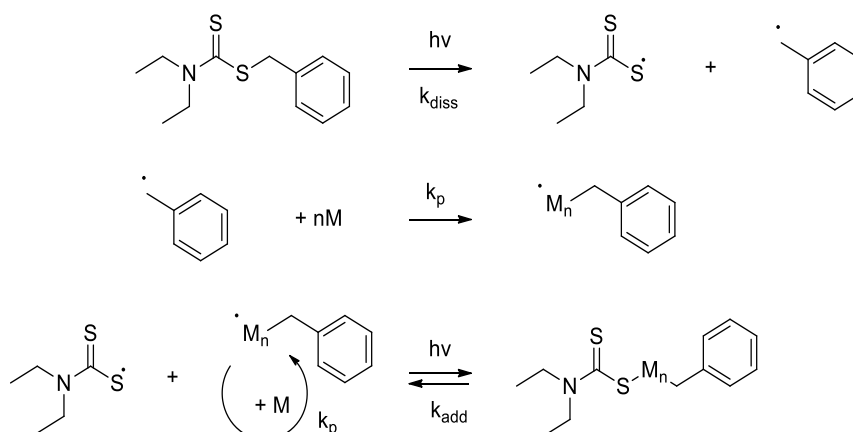


Schéma I-26 : Mécanisme proposé par Otsu

Toutefois les polymérisations par photo-iniferters donnent des polymères de masses molaires moins élevées que prévues<sup>101</sup>. De manière intéressante, des études mécanistiques montrent des réactions de dissociation non souhaitées au niveau du photo-iniferter lors de la polymérisation de méthacrylate de méthyle<sup>101-103</sup>. Plus précisément, sous irradiation, le photo-iniferter peut se décomposer de façon homolytique selon les voies a ou b notées sur le Schéma I-27<sup>103,104</sup>.

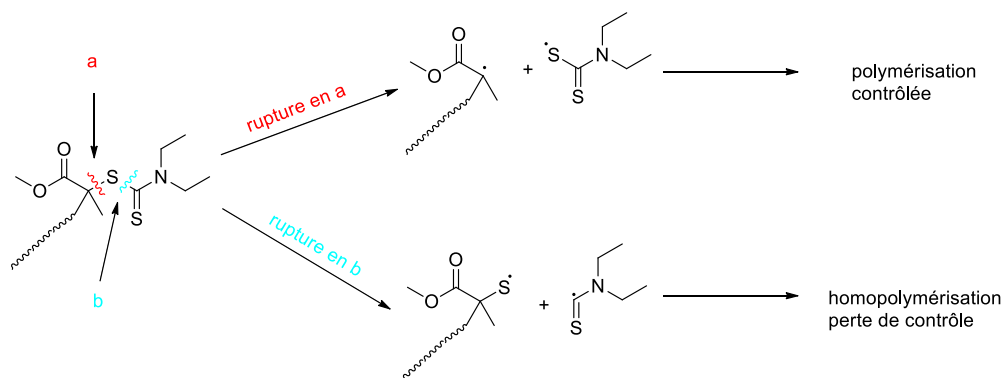


Schéma I-27 : Photodissociations possibles d'un iniferter<sup>101</sup>

Turner<sup>102</sup> montre lors de la polymérisation du MMA en présence de l'iniferter (photo-iniferter) présenté sur le schéma I-28 peut également se décomposer suivant la liaison C(S)-N et mener à la formation de sulfure de carbone CS<sub>2</sub>.

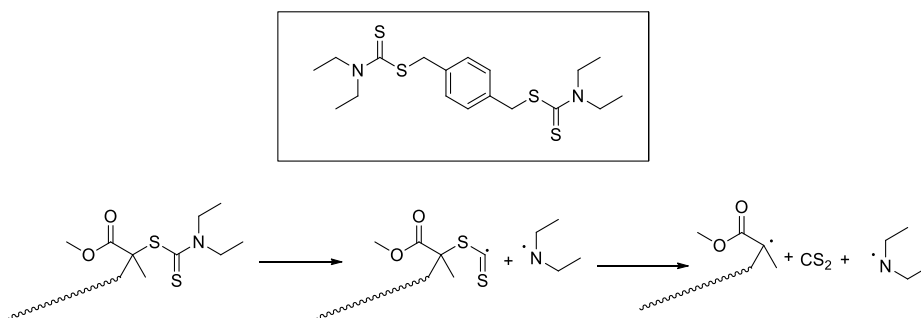


Schéma I-28 : Décomposition d'un photo-iniferter en CS<sub>2</sub><sup>102</sup>

En 1998, l'équipe de Sigwalt<sup>104</sup> réalise des études de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en présence du dérivé *N,N*-diéthylthiocarbamate (encadré schéma I-28). Ces travaux montrent que d'autres réactions de décomposition peuvent avoir lieu notamment par arrachement d'atome d'hydrogène du radical propionyle ou de la chaîne en croissance menant à la formation de disulfure de carbone et de diéthylamine (Schéma I-29). Cette décomposition des radicaux dithiocarbamyle après arrachement entraîne une perte de fonctionnalité des polymères pendant la polymérisation et conduit à la formation de chaînes mortes.

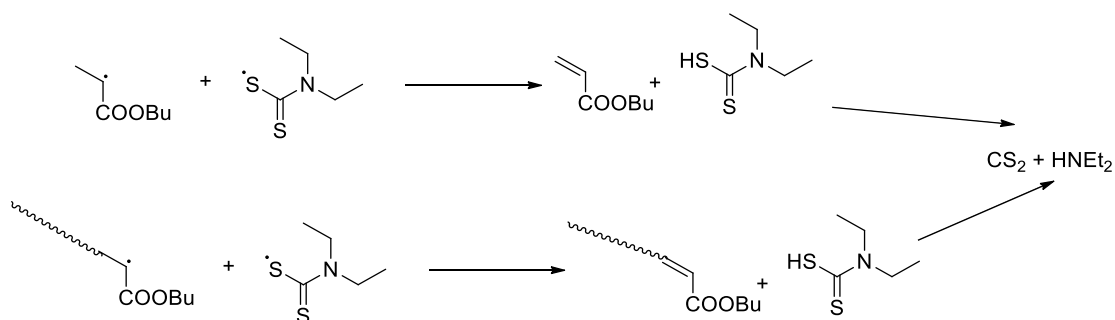


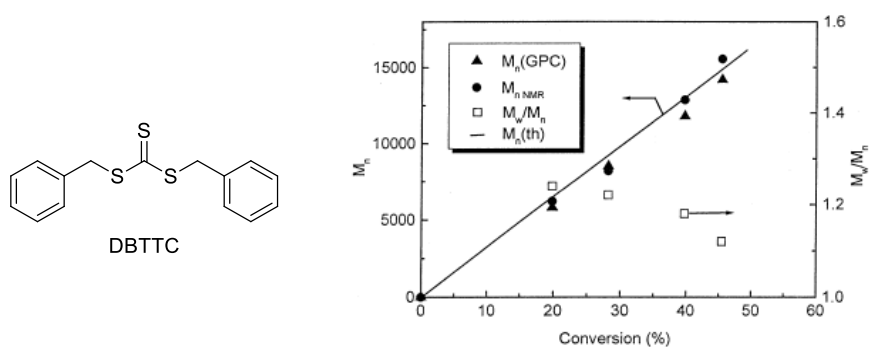
Schéma I-29 : Mécanisme de formation de disulfure de carbone proposé par Sigwalt <sup>104</sup>

### III.E Différentes techniques de PRC photo-contrôlée

#### III.E.1 PhotoRAFT

La photo-RAFT a été mise au point par Pan en 2001<sup>105</sup>. Comme nous l'avons dit précédemment, la polymérisation par transfert de chaîne peut être utilisée sur une large gamme de monomères et fonctionne dans différentes conditions expérimentales. Les polymérisations du MMA, du MA, du styrène et de l'acide méthacrylique peuvent être contrôlées par l'agent de transfert dibenzyl trithiocarbonate (DBTTC) à température ambiante sous irradiation gamma<sup>105</sup>.

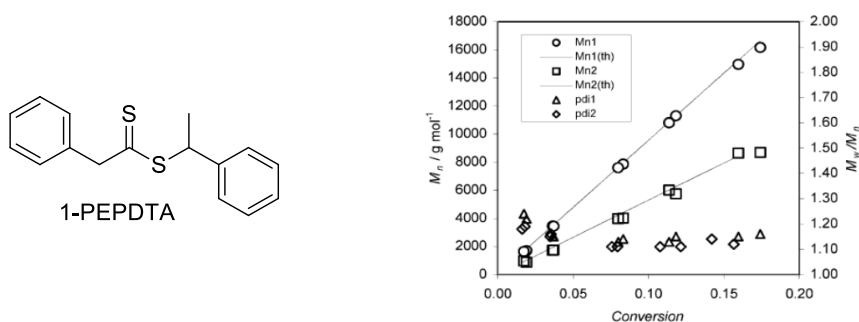
Ce type d'activation a été cependant peu exploré à cause de la dangerosité des rayons gamma au profit d'un rayonnement moins dangereux. Pan développe alors une nouvelle méthode en utilisant une source de lumière UV-Visible à température ambiante<sup>106</sup>. En présence du même agent de transfert que précédemment, les polymérisations du styrène, de l'acrylate de méthyle et de butyle sont réalisées sous irradiation UV (lampe mercure de 8W) et montrent les caractéristiques de polymérisation vivante (Figure I-11). Il est aussi possible de former le copolymère à blocs de styrène PMA-PS-S-C(=S)-S-PS-PMA à base du macroamorceur PMA-S-C(=S)-S-PMA avec une conversion de plus de 40% après 50h et une dispersité inférieure à 1.2.



**Figure I-11: Structure du DBTTC et évolution 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 sous irradiation UV pendant 50h<sup>106</sup>**

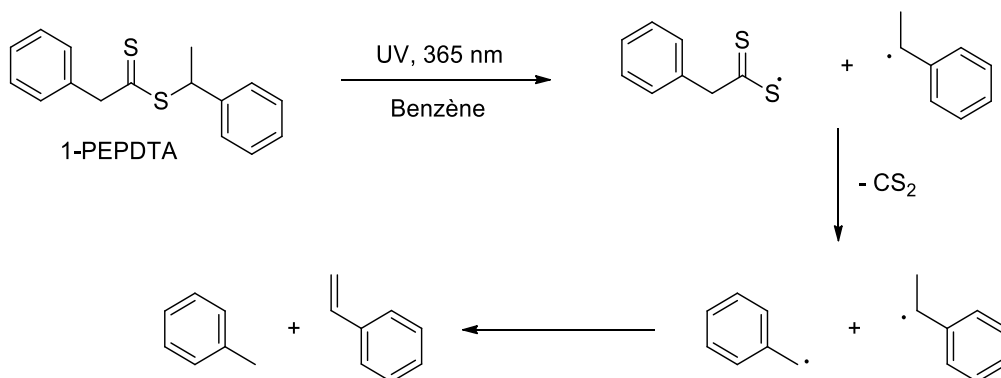
En 2002, le 1-phényléthyl phényldithioacétate (1-PEPDTA) est utilisé pour polymériser le méthacrylate de méthyle et le styrène par Quinn *et al.*<sup>107</sup>. Sous irradiation UV/Visible, ils préparent des polymères dont les masses molaires sont proches des valeurs

théoriques et avec des dispersités étroites ( $<1.2$ ) mais avec des taux de conversion faibles ( $<20\%$ ) (Figure I-12).



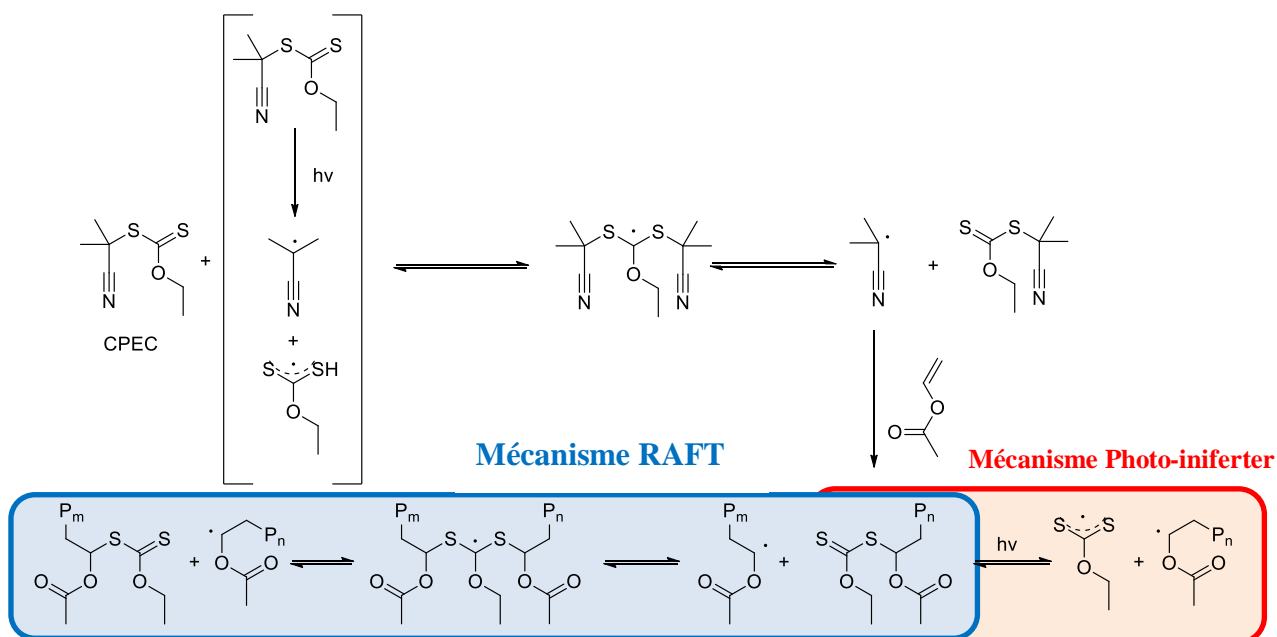
**Figure I-12 : Structure du 1-PEPDTA et évolution de la masse molaire et de la dispersité en fonction de la conversion du méthacrylate de méthyle en présence de l'agent RAFT 1-PEPDTA ( $9 \text{ mmol.L}^{-1}$  (○) et  $17 \text{ mmol.L}^{-1}$  (□) à  $42^\circ\text{C}$  sous irradiation UV pendant 8h <sup>107</sup>**

Lors de la polymérisation du styrène sous irradiation UV, les conversions ne dépassent pas les 30%. Ces faibles conversions peuvent s'expliquer par la décomposition de l'agent de transfert 1-PEPDTA via la formation de disulfure de carbone (Schéma I-30).



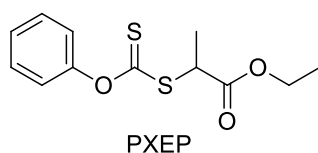
**Schéma I-30 : Mécanisme de décomposition de 1-PEPDTA par formation de disulfure de carbone <sup>107</sup>**

En 2014, l'équipe de Kwarck <sup>108</sup> utilise un xanthate simultanément comme source de radicaux et comme agent de transfert, le *S*-2-cyano-2-propyl-*O*-ethyl xanthate (CPEC), pour polymériser l'acétate de vinyle. Ce xanthate synthétisé pour former des radicaux sous irradiation lumineuse fonctionne comme un photo-iniferteur mais diffère de ces derniers composés car il suit également un mécanisme de type RAFT (Schéma I-31). En utilisant une source d'UV et en chauffant à  $60^\circ\text{C}$ , ils obtiennent des polymères proches des valeurs théoriques, des distributions de masse inférieures à 1.4 et des conversions qui s'élèvent jusqu'à 80%.



**Schéma I-31 : Mécanisme proposé par Khan *et al.* pour la polymérisation de l'acétate de vinyle sous irradiation lumineuse et en utilisant le CPEC<sup>108</sup>**

Récemment, la polymérisation de différents monomères (acétate de vinyle, acrylate de butyle, styrène et NiPAM) a été réalisée sous LED en présence de 2-((phénoxycarbonothioyl)thio)éthylpropanoate, le PXEP (Schéma I-32)<sup>109</sup>. Le cas de l'acrylate de butyle est particulièrement intéressant car les polymères obtenus ont des masses molaires proches des valeurs théoriques et des dispersités inférieures à 1.25 et ils sont obtenus en quelques minutes.



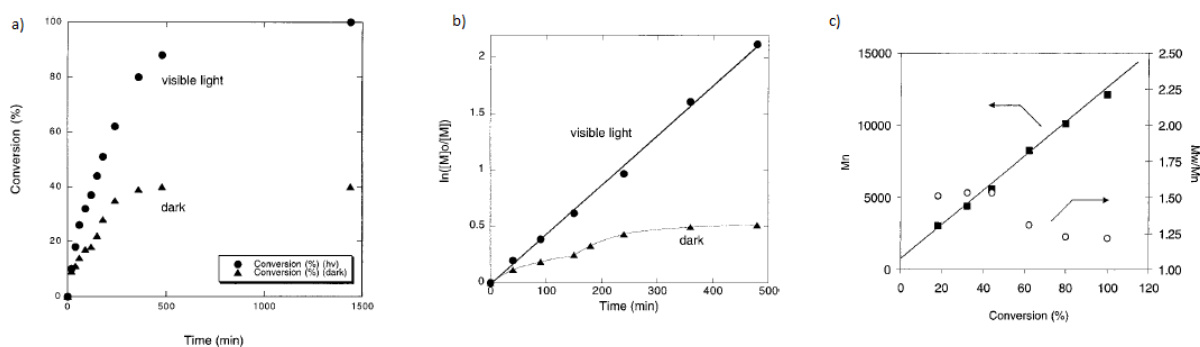
**Schéma I-32 : Structure du PXEP**

La polymérisation photo-RAFT a donc l'avantage de pouvoir être appliqué sur une large gamme de monomères avec un contrôle efficace.

### III.E.2 PhotoATRP

Des complexes de cuivre(II)/ligands, connus pour être sensibles à la lumière, ont la propriété de participer à des réactions photoredox lorsqu'ils sont irradiés à l'aide d'une lampe UV. Mais ce n'est qu'en 2000 que Guan et Smart<sup>110</sup> rapportent, pour la première fois, l'utilisation de la lumière sur la polymérisation par transfert d'atome du méthacrylate de

méthyle. Ils comparent la vitesse de la polymérisation sous irradiation lumineuse à la même réaction réalisée sans lumière. Ainsi, la polymérisation faite en absence totale de lumière donne une conversion de 41% après 16h à 80°C alors que celle effectuée sous irradiation de lumière visible conduit à une conversion de 100% avec des valeurs de masses molaires proches des valeurs théoriques et une dispersité étroite (<1.6) (Figure I-13).



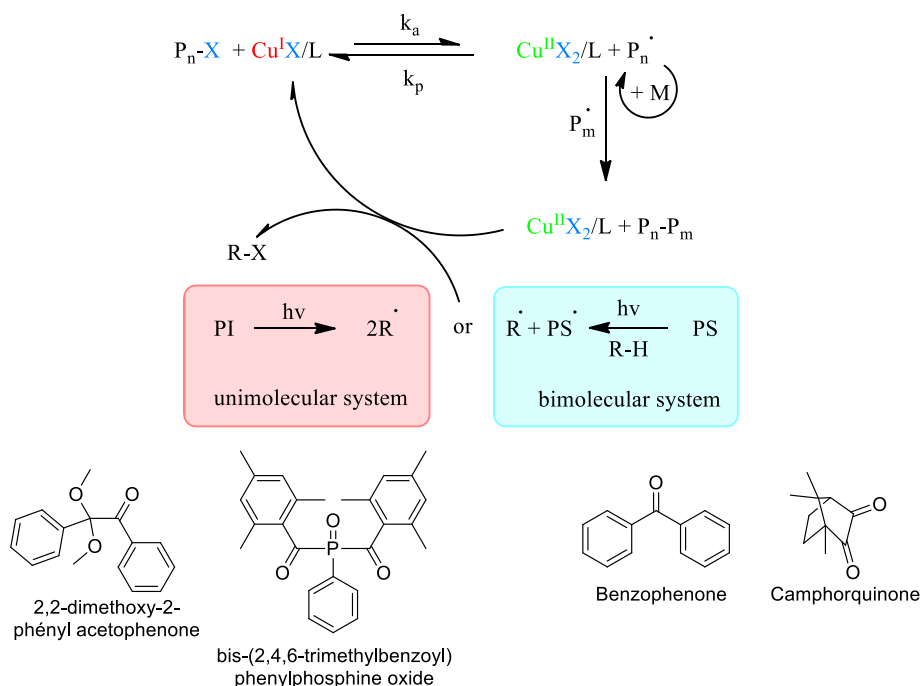
**Figure I-13 : a) Conversion en fonction du temps de la polymérisation du MMA en présence ou en absence de lumière, b) Comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques pour la polymérisation du MMA en présence (●) ou en absence (▲) de lumière ; c) Masse molaire et polydispersité en fonction de la conversion des polymères PMMA obtenus par photo-ATRP<sup>110</sup>**

Il existe plusieurs types d'ATRP photoinitiée et photocontrôlée. Différentes conditions sont présentées ci-dessous. La catalyse s'effectue avec ou sans métaux et dans le cas de la catalyse métallique, différents métaux peuvent être utilisés.

### III.E.2.a Catalyseurs cuivrés en présence d'amorceurs

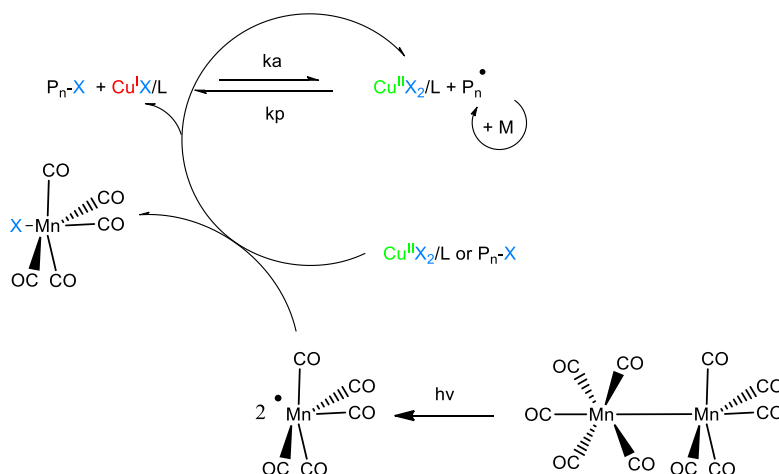
De nombreux composés photosensibles sous lumière UV et visible ont été utilisés pour amorcer et contrôler des réactions d'ATRP. Parmi ces composés, nous retrouvons notamment des amorceurs photosensibles unimoléculaires et bimoléculaires ou encore des composés carbonyles métalliques. Sous irradiation UV, les photo-amorceurs unimoléculaires comme le 2,2-diméthoxy-2-phényl acétophénone ou l'oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl) diphénylphosphine subissent une rupture homolytique pour former des radicaux libres qui permettent de réaliser des polymérisations ATRP à température ambiante. Par contre, les photo-amorceurs bimoléculaires (photosensibilisateur) comme la benzophénone ou la camphorquinone nécessitent la présence d'un co-amorceur (amines, thiols ou alcools), afin de générer ces radicaux libres (Schéma I-33).





**Schéma I-33 : Mécanismes de photo-ATRP à partir d'amorceurs photosensibles uni- et bi-moléculaires (PI : photoamorceur, PS : photosensibilisateur et R-H (donneur d'hydrogène))<sup>111</sup>**

Dans les composés carbonylés métalliques, le décacarbonyle de dimanganèse ( $Mn_2(CO)_{10}$ )<sup>112</sup> est un exemple intéressant. Sous irradiation lumineuse dans le domaine du visible, ou simplement par exposition au soleil, ce complexe subit une rupture homolytique pour former le radical pentacarbonyle de manganèse. Ce radical permet d'arracher l'halogène de l'halogénure d'alkyle pour générer un radical carboné qui amorce la polymérisation mais il permet également de régénérer le catalyseur Cu(I) (Schéma I-34). Il faut signaler qu'en l'absence de lumière, la polymérisation s'arrête.



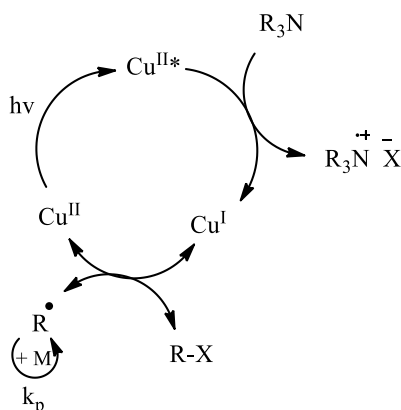
**Schéma I-34 : Polymérisation photo-induite ATRP à l'aide du système  $Mn_2(CO)_{10}/Cu^{II} X_2$ /halogénure d'alkyle<sup>112</sup>**

D'une manière générale, les résultats montrent que les amorceurs unimoléculaires sont plus efficaces, avec un meilleur rendement quantique.

### III.E.2.b Catalyseurs cuivrés en absence d'initiateurs

Comme en mode thermique, une des techniques les plus courantes de photoATRP est celle contrôlée par le cuivre. L'utilisation par Tasdelen *et al.*<sup>113</sup> de sels de cuivre(II) qui peuvent être réduits en cuivre(I) en présence d'un excès de PMDETA et sous irradiation lumineuse montre une vitesse de polymérisation plus élevée que lors d'une réaction similaire en absence de lumière.

Le cuivre(II) complexé avec des ligands aminés peut être réduit sous irradiation lumineuse (Schéma I-35). L'intérêt d'utiliser l'irradiation lumineuse est de diminuer la quantité de catalyseur en augmentant sa réactivité, une polymérisation peut alors être réalisée à l'aide de quelques ppm de composé métallique.<sup>114,115</sup>

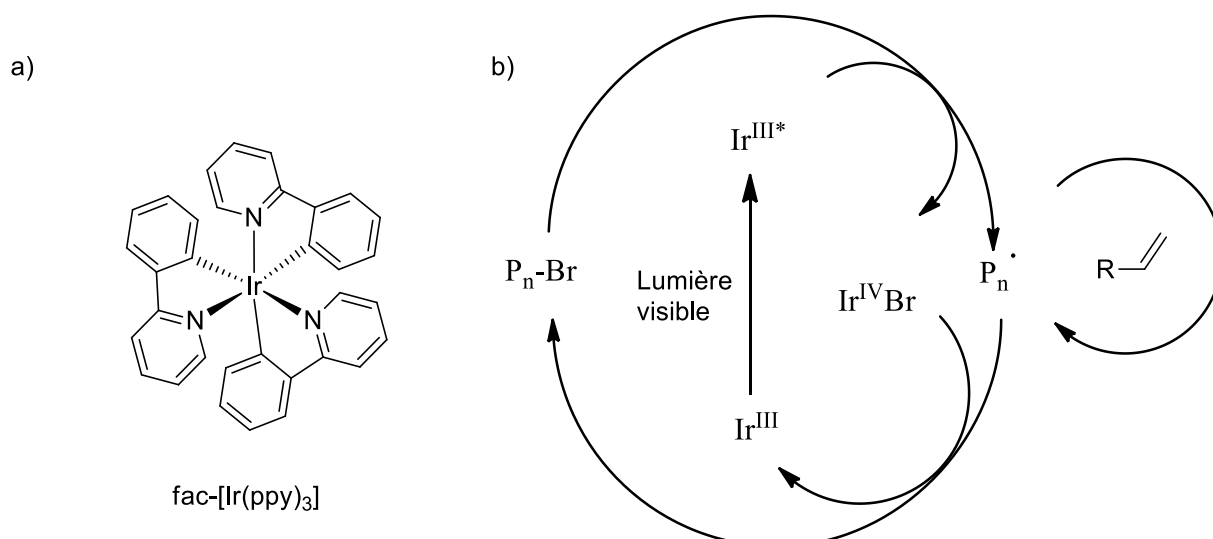


**Schéma I-35 : Mécanisme simplifié de la photo-ATRP catalysée par du cuivre (CuLBr<sub>2</sub>) participant à un cycle de désactivation réductrice (L = Me<sub>6</sub>Tren, TPMA ou PMDETA)<sup>111</sup>**

De nombreux monomères ont été polymérisés avec succès par cette méthode. La nature du ligand joue également sur les résultats de polymérisation. Le TPMA<sup>114-116</sup> et le PMDETA<sup>114,116-118</sup> sont les plus couramment utilisés alors que le Me<sub>6</sub>Tren<sup>117,119</sup> montre une perte de contrôle pendant la polymérisation. Ainsi, la photo-ATRP des méthacrylates en utilisant le CuBr<sub>2</sub> en présence de Me<sub>6</sub>Tren montre une perte de contrôle et des vitesses de polymérisation inférieures, comparée à la photo-ATRP avec les deux autres ligands. De plus, l'utilisation du TPMA comme ligand permet d'obtenir des dispersités plus étroites et des vitesses de polymérisation encore supérieures comparées à celles obtenues lors de l'utilisation du PMDETA.

## III.E.2.c Photocatalyseurs avec d'autres métaux de transition

Il faut signaler qu'il existe des alternatives à la catalyse au cuivre. En 2012, Fors et Hawker<sup>120</sup> catalysent une polymérisation de MMA avec un complexe à base d'iridium  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  et en utilisant l'éthyl- $\alpha$ -bromophénylacétate en tant qu'initiateur de réaction et ce, sous irradiation d'une lampe fluorescente de 50 W. L'étude montre que la quantité de catalyseur utilisée est un paramètre crucial dans la qualité du contrôle. En effet, les polymères ont des masses molaires proches de la théorie et des distributions de masses molaires étroites lorsque le complexe n'est présent qu'à quelques ppm (0.005 mol%). En revanche, pour de plus grandes quantités (0.2 mol%), il n'y a plus de contrôle et le rapport  $M_w/M_n$  est élevé (2.76). Afin d'expliquer ces résultats, ils suggèrent la présence d'un mécanisme rédox entre le catalyseur et les composés bromés (amorceur puis polymères) (Schéma I-36).



**Schéma I-36 : a) Structure du catalyseur fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] et b) Mécanisme suggéré par Fors et Hawker pour la polymérisation en présence de catalyseur photorédox à base d'iridium sous irradiation lumineuse<sup>120</sup>**

Sous irradiation dans le visible, le complexe  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  est excité en  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]^*$  et peut arracher l'atome de brome de l'amorceur (éthyl- $\alpha$ -bromophénylacétate) pour former un radical qui amorce la polymérisation et un complexe Ir(IV). La polymérisation amorcée, un cycle s'établit par échange de l'atome de brome entre la forme dormante du polymère (P-Br) et le complexe  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]^*$  photochimiquement excité. Les auteurs montrent que cette polymérisation n'a lieu qu'en présence de lumière (contrôle temporel) et que les polymères obtenus en fin de réaction, ont un caractère vivant puisque des copolymères à blocs peuvent être préparés.

Cette technique peut être appliquée à la gamme des monomères de type acrylate mais ce complexe à base d'iridium peut également être utilisé pour la polymérisation de monomères fonctionnels comme l'acide méthacrylique, monomère difficile à polymériser dans des conditions ATRP.<sup>120</sup>

### III.E.2.d Catalyse sans métaux

La catalyse sans métaux ou O-ATRP (Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization) permet d'éviter la présence de métaux et les éventuels problèmes de toxicité associée. Thériot et Miyake<sup>121</sup> montrent que la polymérisation du MMA peut s'effectuer en présence de pérylène après activation par une source de lumière visible ou même avec la lumière du soleil. Leur étude indique qu'en présence de lumière, le polycycle passe à un état excité qui a un fort potentiel réducteur. Celui-ci peut donc transférer un électron à un bromure d'alkyle pour générer un radical alkyle qui amorce la polymérisation. De manière intéressante, ce phénomène n'a pas lieu en absence de lumière (Schéma I-37). La réaction est arrêtée par recombinaison de la chaîne en croissance et un radical brome. Cependant, ces réactions ne permettent pas d'obtenir de bons contrôles de la masse molaire des polymères et les dispersités sont comprises entre 1.39 et 1.85.

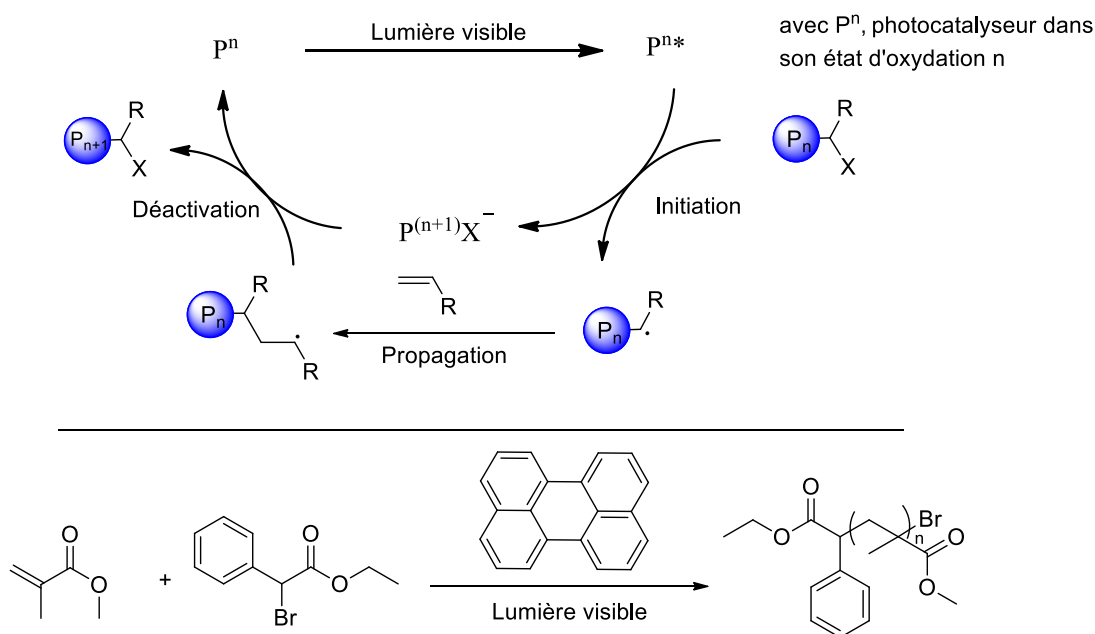


Schéma I-37 : Polymérisation par ATRP photorédox en présence de pérylène<sup>121</sup>

En 2014, l'équipe de Hawker<sup>122</sup> rapporte l'utilisation de la 10-phénylphénolthiazine (PTH) en présence du même bromure d'alkyle pour polymériser le MMA à température

ambiante sous irradiation LED à 380 nm. Dans ces conditions, le PTH est excité en PTH\* capable d'arracher l'atome de brome du bromure d'alkyle ce qui permet la formation des radicaux amorceurs et du radical PTH<sup>+</sup>. Le catalyseur initial PTH est alors reformé après réaction entre ce radical PTH<sup>+</sup> et la chaîne en croissance (Schéma I-38). La polymérisation est contrôlée car les masses molaires sont proches des valeurs théoriques et les dispersités sont comprises entre 1.18 et 1.32 et ce, avec de de très faibles quantités de catalyseur (ppm).

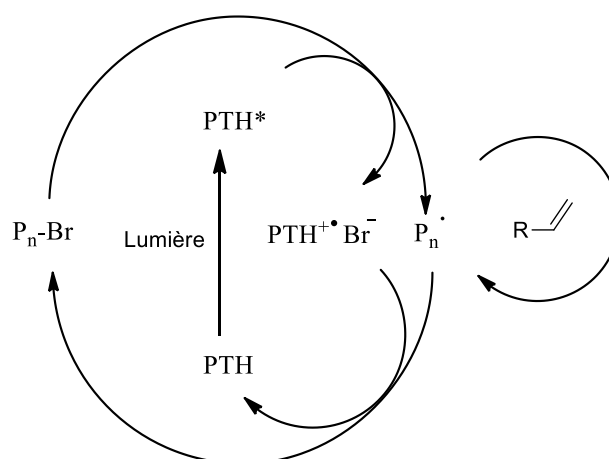


Schéma I-38 : Polymérisation par photo-ATRP en présence de PTH<sup>122</sup>

Pan *et al.*<sup>123</sup> ont approfondi les travaux sur des dérivés de la phénolthiazine (Schéma I-39). Ils réalisent la polymérisation de l'acrylonitrile, toujours en présence du même bromure d'alkyle mais avec une lampe UV d'intensité 2.1 mW.cm<sup>-2</sup>. Les polymères d'acrylonitrile ont des masses molaires proches de leurs valeurs théoriques mais leur dispersité est cependant légèrement plus élevée (de 1.42 à 1.88). Néanmoins, ils réalisent une expérience d'extension de chaîne de polyacrylonitrile (PAN,  $M_{n, GPC} = 6200 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_w/M_n = 1.60$ ) avec du MMA, en présence de PTH. Un copolymère à blocs PAN-*b*-PMMA de  $M_n = 13600 \text{ g.mol}^{-1}$  est obtenu avec une dispersité de 1.79.

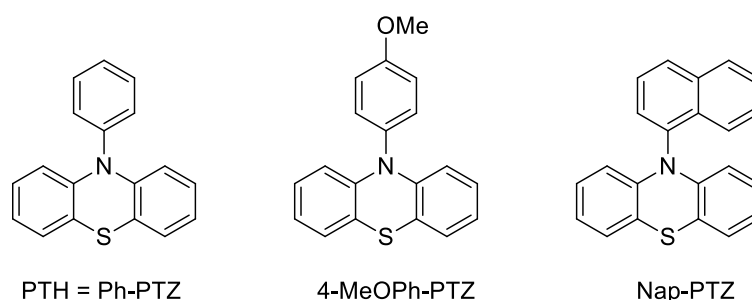


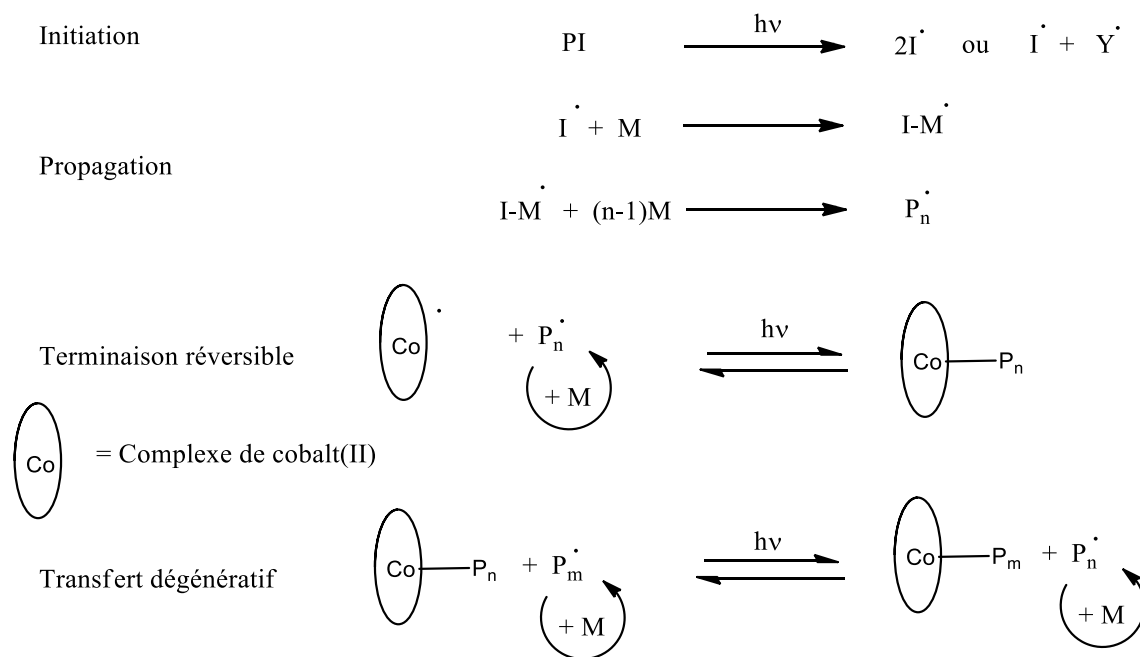
Schéma I-39 : Différents dérivés de la phénolthiazine

Cette expérience montre que cette technique génère des chaînes de polymères qui gardent leur fonctionnalité de fin de chaîne (brome). Grâce à cette propriété, il est aisé d'amorcer à nouveau une réaction de polymérisation et de produire des copolymères à blocs.

III.E.3 PhotoCMRP

La CMRP photo-induite repose sur la photo-labilité de la liaison C-Co en fin de chaînes de polymères. Ainsi, l'utilisation de lumière UV permet d'accélérer la cinétique de la polymérisation. Actuellement, cette technique est la seule à pouvoir contrôler la polymérisation de monomères non-activés comme l'acétate de vinyle ou la pyrrolidone de *N*-vinyle avec l'obtention de hautes masses molaires tout en gardant des dispersités faibles.

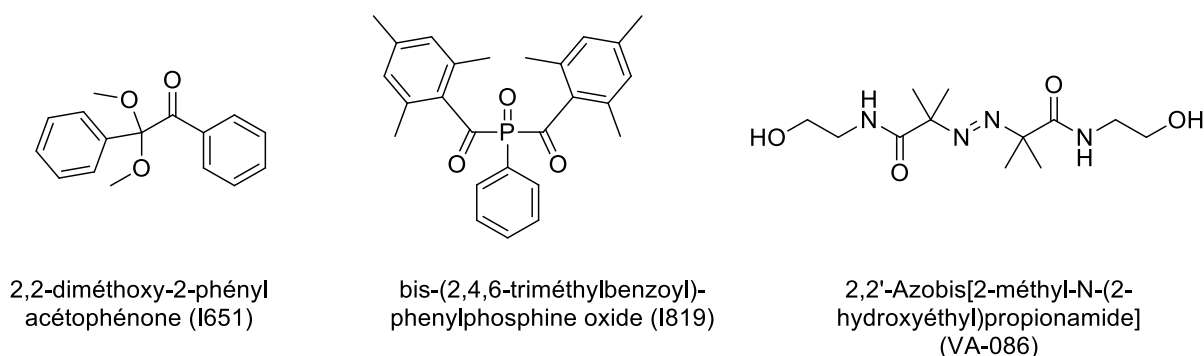
Lors d'une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt, les mécanismes par transfert dégénératif et par terminaison réversible sont en compétition. Si le complexe de cobalt(II) a la possibilité de désactiver une chaîne en croissance de façon réversible alors c'est le mécanisme de désactivation réversible qui est prédominant (Schéma I-40).



**Schéma I-40 : Mécanisme de polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt par terminaison réversible et par transfert dégénératif<sup>124</sup>**

L'équipe de Detrembleur réussit à polymériser l'acrylate de butyle de manière contrôlée à 30°C en photolysant d'abord l'AIBN en présence de  $Co(acac)_2$  à 0°C.<sup>125</sup> Ils obtiennent des polymères de hautes masses molaires (jusqu'à 4 millions) avec des distributions de masses étroites (dispersités inférieures à 1.4). Il en est de même avec les photo-amorceurs Irgacure I651 (Irgacure 651, 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone) ou encore I819 (Irgacure 819, l'oxyde de phényl-bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine) (Schéma

I-41)<sup>125</sup> qui permettent un amorçage plus efficace par rapport à l'AIBN puisqu'ils ont de meilleures propriétés d'absorption. L'utilisation d'autres amorceurs tels que le VA-086 (2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl)propionamide]) permet également la polymérisation du *N*-vinylpyrrolidone sous lumière UV à une température de 0 °C.<sup>126</sup>



**Schéma I-41 : Structures des photoamorceurs I651, d'I819 et de VA-086<sup>125</sup>**

La photo-CMRP permet maintenant d'obtenir des polymères de masses bien définies à partir d'esters acryliques, de l'acide acrylique, d'esters vinyliques, de l'acrylonitrile et de la vinylpyrrolidone mais reste encore inadaptée pour le contrôle de la polymérisation de dérivés styréniques. En effet, les radicaux formés à partir des styréniques sont trop réactifs menant à des réactions secondaires qui détruisent les monomères et le catalyseur.<sup>127</sup>

#### III.E.4 Autres techniques de photopolymérisation

D'autres techniques de photopolymérisation ont été mises au point telles que des méthodes contrôlées par le manganèse<sup>128,129</sup>, par les organotelluriums<sup>130-132</sup> ou encore par des séléénides<sup>133-135</sup>.

De même, il est possible de coupler différentes techniques pour obtenir des polymères de structure et de composition à façon. Par exemple, Acik *et al.*<sup>136</sup> ont mis au point une technique qui allie ATRP à la polymérisation amorcée par le  $Mn_2(CO)_{10}$  pour produire des copolymères à blocs en deux étapes. Des réactions de terminaison par recombinaison donnent des polymères de structure ABA de styrène et méthacrylate de méthyle.

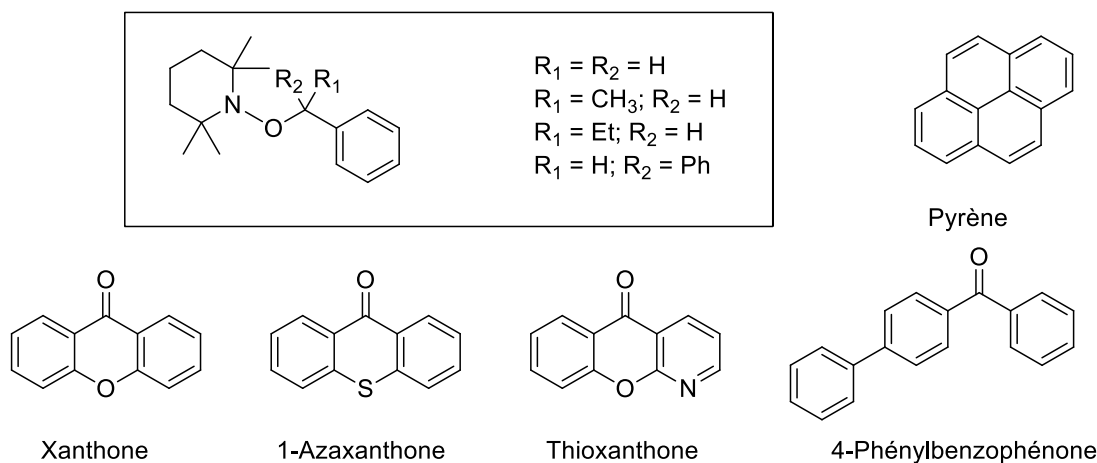
### III.F Photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP<sup>2</sup>)

#### III.F.1 Introduction

Jusqu'à récemment, peu d'équipes s'étaient intéressées à la synthèse et à l'étude de la décomposition homolytique d'alcoxyamines photosensibles. Fort de son expérience en NMP thermique, le laboratoire CROPS consacre depuis une dizaine d'années une partie de son effort de recherche à la photopolymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (Nitroxide-Mediated Photopolymerization (NMP<sup>2</sup>)) en utilisant des alcoxyamines photosensibles.

#### III.F.2 La NMP<sup>2</sup>, les premiers pas

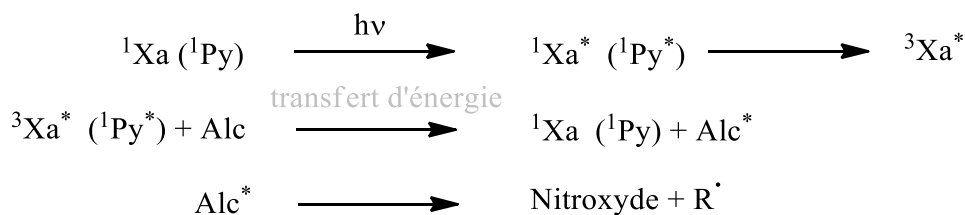
En 1997, Scaiano *et al.* étudient la réactivité des alcoxyamines dérivées du TEMPO en présence de photosensibilisateurs (Schéma I-42)<sup>137</sup>.



**Schéma I-42 : Dérivés de TEMPO utilisés par Scaiano ainsi que différents photosensibilisateurs<sup>137</sup>**

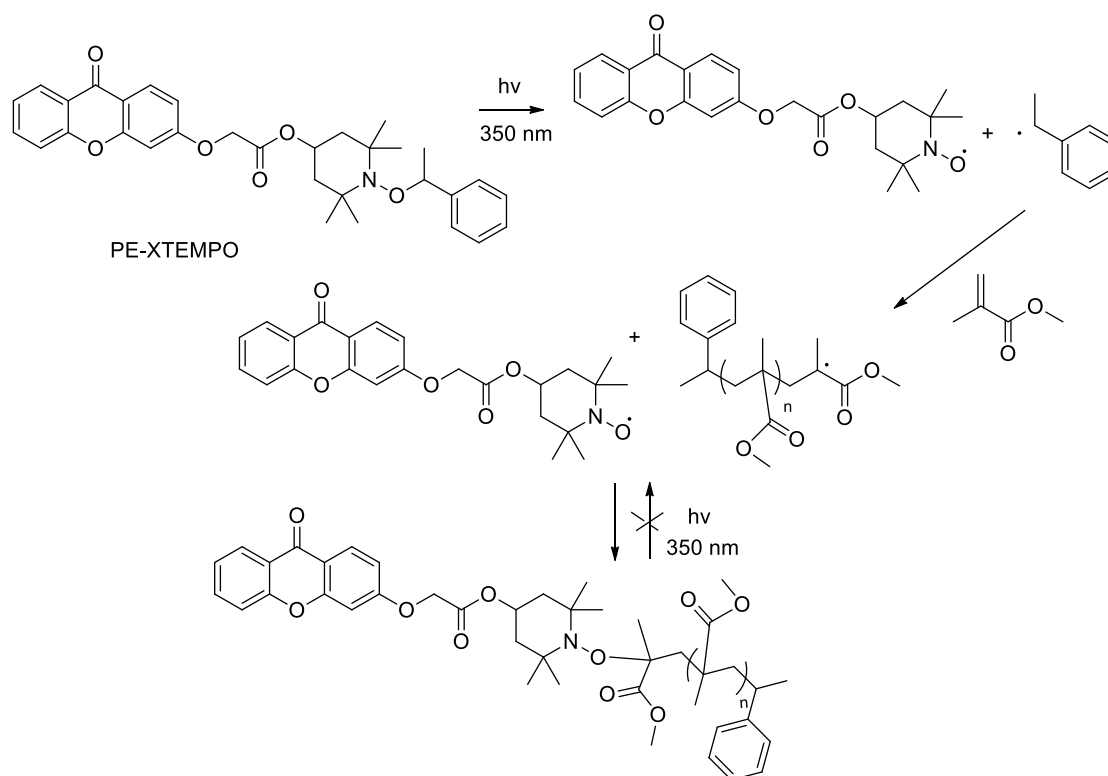
Sous excitation lumineuse, la xanthone passe à l'état triplet. L'énergie accumulée peut être transférée à l'alcoxyamine qui s'homolyse alors conduisant aux radicaux TEMPO et benzyle correspondants (Schéma I-43). Les auteurs démontrent aussi que l'état singulet du pyrène peut photosensibiliser les alcoxyamines.





**Schéma I-43 : Excitation du xanthate (Xa) ou du pyrène (Py) sous irradiation lumineuse suivie de l'homolyse de l'alcoxyamine (Alc) induite par transfert d'énergie**

En 1999, la première photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes est décrite par Hu *et al.*<sup>138</sup>. Ils effectuent la polymérisation du méthacrylate de méthyle à l'aide d'une alcoxyamine dérivée du TEMPO-OH fonctionnalisée par le chromophore xanthone (Schéma I-44) sous irradiation UV et à température ambiante. Ce greffage direct permet d'améliorer l'efficacité de transfert d'énergie entre le chromophore et la liaison NO-C.



**Schéma I-44 : Mécanisme proposé de la polymérisation par le PE-XTEMPO du méthacrylate de méthyle<sup>138</sup>**

Ils ne réussissent pas à détecter la formation de radicaux carbonés mais l'alcoxyamine sert de photoamorceur à la polymérisation du méthacrylate de méthyle pour former des polymères de  $M_n$  qui atteignent une valeur de  $8,5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En revanche, ce système n'est pas vivant puisque pendant la polymérisation, il y a compétition entre la réaction de polymérisation et la réaction irréversible d'arrachement d'atome d'hydrogène du radical nitroxyde sur la chaîne en croissance de MMA générant ainsi une alcoxyamine qui ne peut plus se dissocier, ce qui provoque la perte du caractère vivant de cette polymérisation.

Ce n'est qu'en 2007 que Goto et Scaiano<sup>139</sup> utilisent la RPE pour confirmer la photodécomposition homolytique d'une alcoxyamine fonctionnalisée par la quinoline (Schéma I-45). Les auteurs proposent que la quinoline joue le rôle d'antenne pour capter dans un premier temps l'énergie lumineuse. Cette énergie est ensuite transférée de façon intramoléculaire à la fonction aminoxyle et conduit à l'homolyse de la liaison NO-C. Ainsi, sous irradiation UV, la polymérisation du styrène a été réalisée avec une conversion de 10% en 2 heures à température ambiante mais le polymère obtenu a une masse molaire faible ( $M_n = 2700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et une dispersité de 1.6.

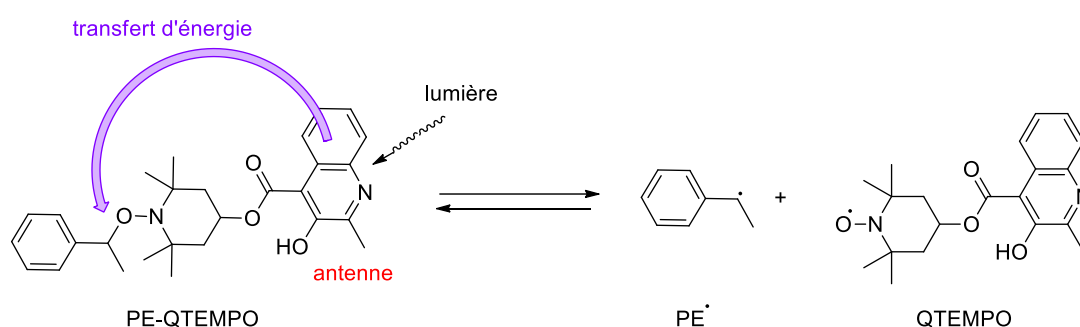


Schéma I-45 : Structures du PE-QTEMPO et concept de la décomposition du PE-QTEMPO<sup>139</sup>

Liu<sup>140</sup> et ses collègues greffent différents chromophores sur le 4-hydroxy-TEMPO (Schéma I-46) et montrent que la liaison NO-C peut se rompre de façon sélective sous irradiation. La polymérisation photocontrôlée du MMA peut être ainsi réalisée en présence de ces nitroxydes et de 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA). La distribution des masses molaires est étroite (1.3-1.4) et les  $M_n$  croissent de façon linéaire en fonction de la conversion en monomère.

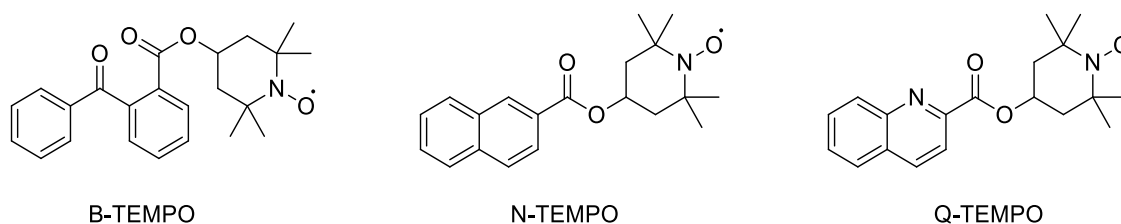


Schéma I-46 : Nitroxydes pour la polymérisation de MMA sous irradiation lumineuse<sup>140</sup>

Yoshida a publié de nombreux articles sur la photopolymérisation radicalaire contrôlée en utilisant le MTEMPO à température ambiante en présence de divers additifs rédox<sup>141-144</sup>. Elle propose un mécanisme où l'additif triflate de (4-*tert*-butylphényl)diphénylesulfonium, qu'elle nomme <sup>t</sup>BuS<sup>145</sup> sert à accélérer la polymérisation du MMA en jouant le rôle d'accepteur d'électrons en oxydant de façon réversible le nitroxyde MTEMPO en sel

d'oxoaminium<sup>145,146</sup>. Le MTEMPO est ensuite régénéré par transfert d'électron retour (Schéma I-47). Le nitroxyde peut alors se fixer de façon réversible à la chaîne en croissance pour former une espèce dormante. Cependant, les masses molaires des polymères obtenus montrent que la polymérisation n'est pas contrôlée.

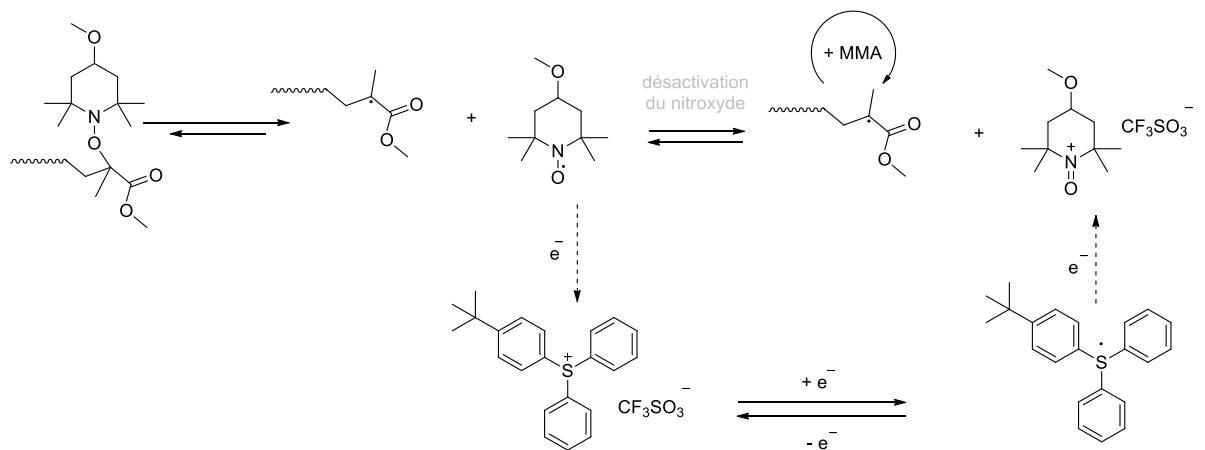


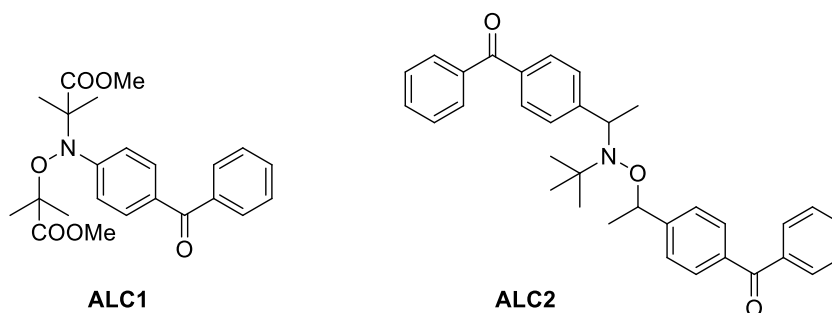
Schéma I-47 : Mécanisme de transfert d'électrons pour la polymérisation de MMA accélérée par le <sup>t</sup>BuS<sup>145</sup>

### III.F.3 Design d'alcoxyamines : Les Travaux du Laboratoire CROPS

#### III.F.3.a Cas de la benzophénone

Les travaux de Scaiano *et al.* ont inspiré l'équipe CROPS qui propose alors des axes d'amélioration pour optimiser les conversions et les cinétiques de polymérisation dans ce mode. L'équipe de Didier Gigmes a synthétisé une série d'alcoxyamines portant un ou deux chromophore benzophénone sur la partie nitroxyde et/ou sur le fragment alkyle. Ils ont synthétisé l'alcoxyamine **ALC1** (Schéma I-48) dont le chromophore benzophénone est directement lié à la fonction aminoxyle pour améliorer le transfert d'énergie et faciliter la rupture homolytique de la liaison NO-C<sup>147</sup>. Au bout de 500 s, un polymère d'acrylate de butyle est obtenu avec 80% de conversion, une dispersité de 3.9 et avec une masse molaire de 50000 g.mol<sup>-1</sup>. Si la conversion lors de cette polymérisation est rapide, les dispersités élevées démontrent une absence ou une perte rapide de contrôle. Une étude RPE de la décomposition de cette alcoxyamine montre que la rupture de la liaison NO-C n'est pas sélective et qu'une homolyse peut aussi se produire au niveau de la liaison N-O. Cette homolyse conduit à la disparition irréversible du nitroxyde et en conséquence à la perte de contrôle. Ces observations sont confirmées par des calculs théoriques qui montrent que la différence d'énergie de liaison entre ces deux liaisons est faible, expliquant ainsi une rupture possible de la liaison N-OC<sup>148</sup>. Les auteurs remarquent que l'épaisseur du milieu réactionnel traversé a

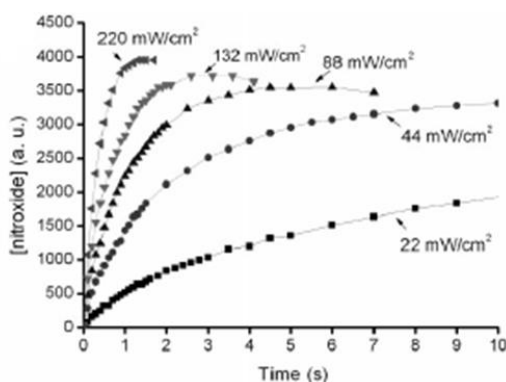
une influence sur le taux de polymérisation puisque la lumière est absorbée par l'alcoxyamine et perd en intensité au fur et à mesure. Des gradients de conversion sont ainsi observés le long du trajet lumineux.



**Schéma I-48 : Alcoxyamine benzophénone ALC1 et ALC2<sup>147-149</sup>**

Afin d'améliorer la sélectivité de l'homolyse, un espaceur est ajouté entre le chromophore et la fonction aminoxyde. Cet espaceur est simplement un atome de carbone substitué par un groupe méthyle (Schéma I-48)<sup>148</sup>. Ainsi l'alcoxyamine **ALC2** possède une structure qui se rapproche du TIPNO. Accroître la distance entre le chromophore et la fonction aminoxyde renforce la sélectivité de la rupture de liaison (N-OC vs NO-C) puisque la différence d'énergie entre ces deux liaisons est presque doublée<sup>148</sup>.

Le suivi par RPE de l'homolyse de cette alcoxyamine sous photoirradiation montre la formation quantitative du nitroxyde correspondant en quelques secondes en présence d'oxygène<sup>149</sup>. Les auteurs montrent aussi que l'intensité lumineuse appliquée est un paramètre important sur la vitesse d'homolyse de cette alcoxyamine (Figure I-14).



**Figure I-14 : Évolution de la concentration en nitroxyde issu de la dissociation de l'alcoxyamine ALC2 en fonction du temps d'irradiation et de l'intensité de la source d'UV<sup>149</sup>**

Avec **ALC2**, la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle est alors possible sous irradiation lumineuse.<sup>150</sup> Ces résultats sont prometteurs même si le contrôle n'est que partiel puisque les dispersités sont proches de 2. Lorsqu'une première couche de monomères (matrice d'Ebecryl 605) est irradiée en présence d'**ALC2**, et que la couche de polymère formée est ensuite lavée, il est alors possible de polymériser une seconde couche sur la première sans ajouter à nouveau d'amorceur<sup>150</sup>. Ces premiers résultats démontrent le remarquable potentiel de ces composés pour des applications de polymérisation de surface. D'autres alcoxyamines présentant des distances plus importantes entre chromophore et fonction aminoxyle montrent que le transfert intramoléculaire ne peut plus avoir lieu de façon efficace, rendant ces dérivés inefficaces en photopolymérisation.

L'équipe CROPS en collaboration avec l'équipe du professeur Jacques Lalevée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) a poursuivi leurs travaux sur une série d'alcoxyamines en particulier une alcoxyamine (**ALC3**) portant la benzophénone comme chromophore (Schéma I-49). Cette alcoxyamine possède un espaceur entre la fonction aminoxyle et le chromophore comme **ALC2** puisque cette structure a montré des résultats prometteurs. Cette structure par la présence du fragment isopropyle s'approche d'une structure de type TIPNO, nitroxyde connu pour ses propriétés de contrôle de polymérisation en mode thermique.

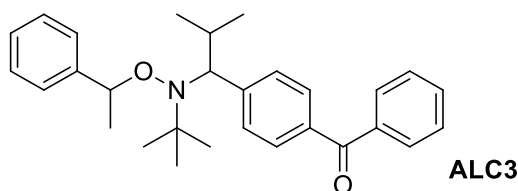


Schéma I-49 : Alcoxyamine **ALC3**<sup>151</sup>

Dans le cadre de ces études, un homologue dont le chromophore benzophénone est accroché en position 3 a aussi été préparé (**ALC4**) (Figure I-15)<sup>152</sup>. Les résultats montrent que la dissociation des alcoxyamines sous irradiation lumineuse est très faible et ne génère que peu de nitroxydes correspondants qui ne sont pas stables sous irradiation. En effet, il n'y a respectivement que 5 et 15% de dissociation par rapport à la concentration initiale et la quantité de nitroxyde tombe à zéro au bout de 30 min pour l'alcoxyamine **ALC3** et décroît de moitié au bout de 100 minutes pour l'alcoxyamine **ALC4** (Figure I-15).

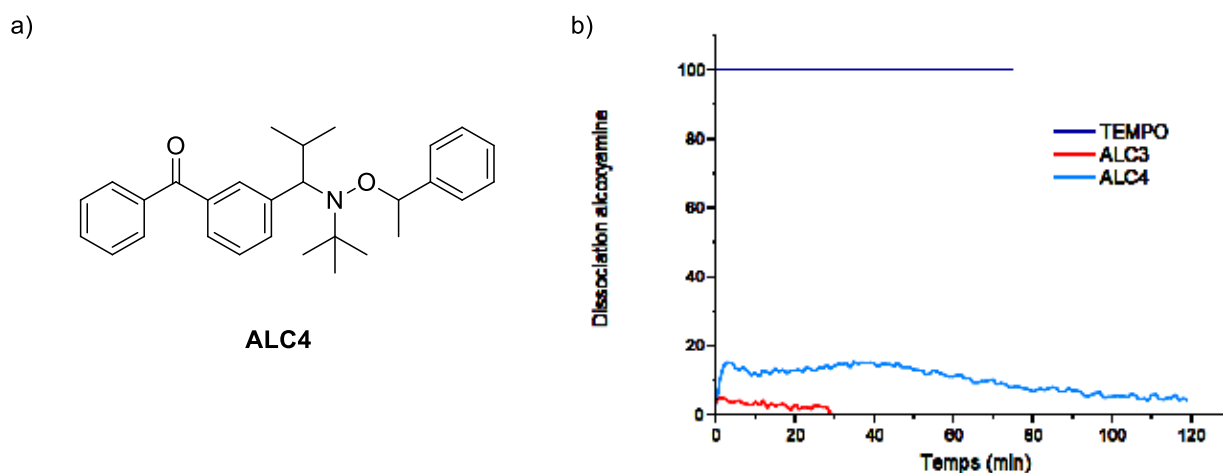


Figure I-15 : a) Alcoxyamine benzophénone ALC4<sup>152</sup> et b) Décomposition photochimique des alcoxyamines ALC3 et ALC4 sous irradiation UV à une concentration de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le *tert*-butylbenzène

Lorsque le nitroxyde est inclus dans la structure du chromophore comme l'est le TMIO pour l'alcoxyamine ALC5<sup>153</sup>, le rendement de photolyse s'améliore atteignant 23% de la concentration initiale au bout de deux heures. La stabilité du nitroxyde correspondant est également plus importante (Figure I-16).

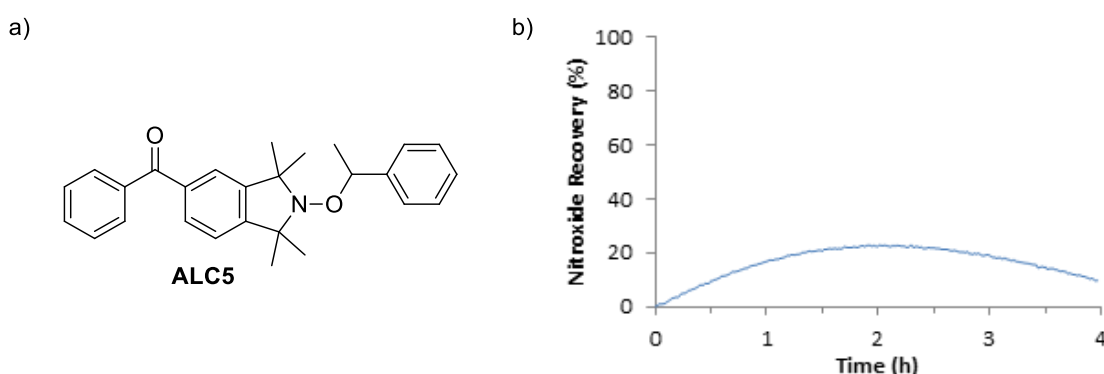


Figure I-16 : a) Structure de l'alcoxyamine benzophénone ALC5 et b) Dissociation de l'alcoxyamine benzophénone TMIO sous irradiation lumineuse UV<sup>153</sup>

Les faibles rendements de photolyse de ces alcoxyamines peuvent s'expliquer en partie par la réactivité intrinsèque de la benzophénone. Effectivement, en présence de donneurs d'atome d'hydrogène, la benzophénone peut procéder à une réaction d'arrachement (HAT) à partir de son état excité triplet  $n-\pi^*$ . Cette réaction est facilitée par la déficience électronique de la fonction carbonyle. Le radical tertiaire formé après cette réaction peut se dimériser ou se combiner avec le radical issu du donneur d'atome d'hydrogène (Schéma I-50).

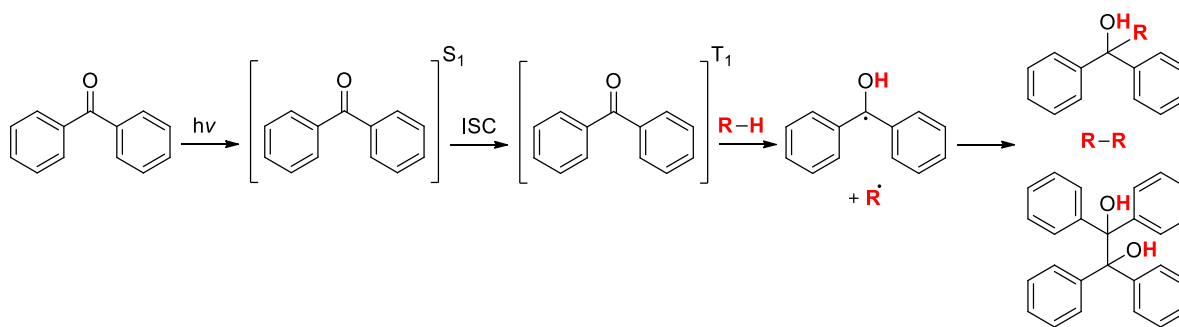


Schéma I-50 : Réactions photochimiques de la benzophénone

Si cette réaction de HAT a lieu pendant une réaction de polymérisation, l'alcoxyamine perd alors sa capacité à absorber la lumière et elle n'est en conséquence plus apte à se dissocier sous excitation lumineuse, rompant l'équilibre entre les espèces dormantes et les espèces vivantes et a fortiori, le contrôle sur la polymérisation. De même, la génération par la réaction de HAT de radicaux autres que le radical alkyle correspondant à l'alcoxyamine entrave également l'équilibre spécifique à la NMP.

Les équipes ont cependant montré que l'alcoxyamine photosensible **ALC3** peut amorcer une polymérisation d'une première couche de monomère et une repolymérisation en surface de celle-ci (Figure I-17).<sup>151</sup> Ainsi, une première couche d'Ebecryl 605 (E605) est formée par photo-irradiation. Celle-ci est lavée puis recouverte de méthacrylate de pentafluoropropyle (PFPPMA) sans ajout d'alcoxyamine supplémentaire et l'irradiation lumineuse est à nouveau appliquée. Les résultats montrent que la repolymérisation est possible à partir d'un premier polymère suggérant ainsi que la première couche polymérisée possède un caractère vivant et que des macroalcoxyamines résultants de la polymérisation sont présentes en surface. Des couches de polymères de natures chimiques différentes liées entre elles de manière covalente sont obtenues de cette manière. Il est aussi possible de créer des motifs en surface par l'utilisation de masques.

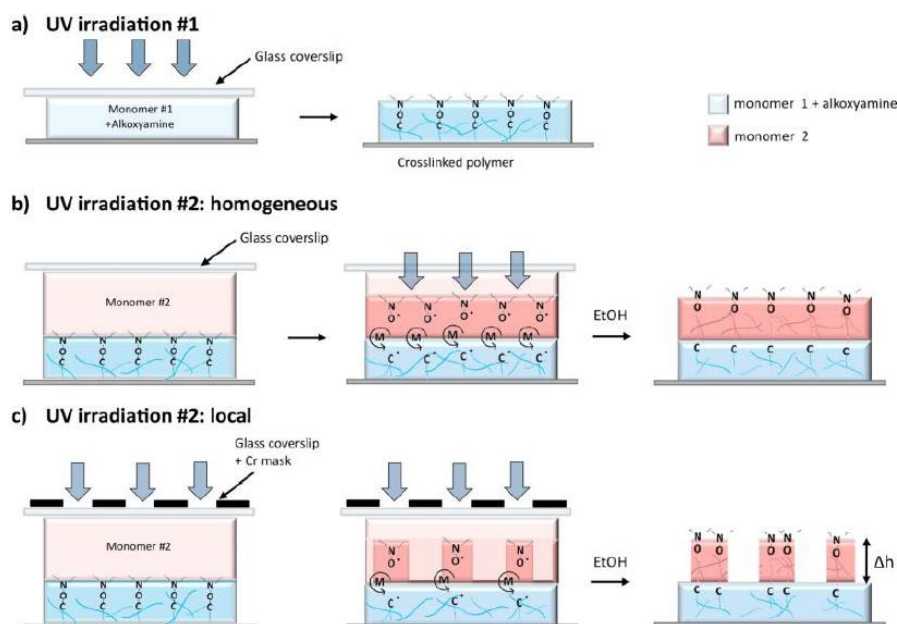


Figure I-17 : Formation de matériaux bi-couches avec différents monomères sous irradiation lumineuse<sup>151</sup>

Une autre application intéressante des alcoxyamines photosensibles est la possibilité de fabriquer des microstructures par écriture laser. Une pyramide de poly(TMPTA) a pu être obtenue par-dessus une première couche d'Ebecryl 605 polymérisée en présence d'ALC3. Les équipes de l'IS2M et de l'ICR montre aussi que la hauteur des paliers de la pyramide peut être modulée par la puissance du laser (Figure I-18). Ces résultats mettent aussi en évidence que plusieurs repolymérisations successives peuvent être effectuées à partir d'une première couche<sup>154</sup>.

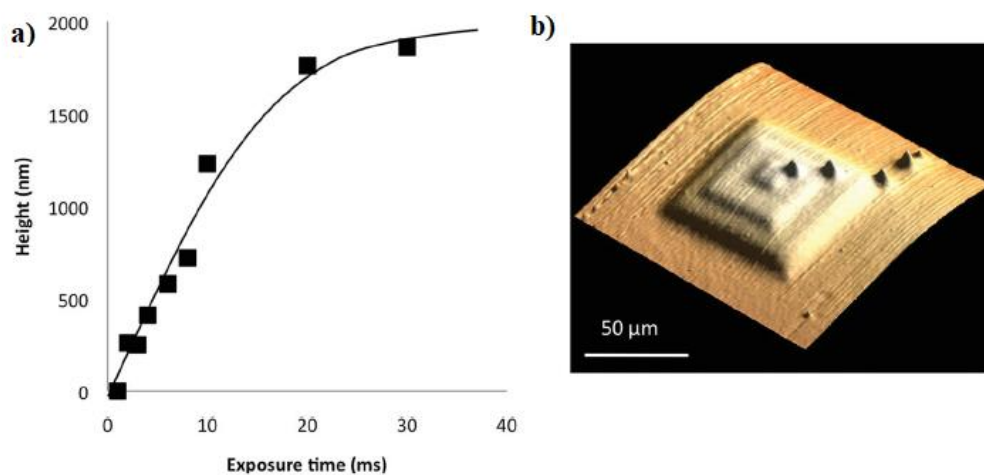


Figure I-18 : a) Hauteur de la microstructure de polymères en fonction du temps d'irradiation et b) Exemple de microstructure 3D observée par AFM<sup>154</sup>



## III.F.3.b Cas du naphthalène

Poursuivant leur travaux vers l'obtention d'alcoxyamine plus performantes, des alcoxyamines de type TIPNO portant le chromophore naphthalène et un fragment styrène ont été synthétisées. L'étude de leur homolyse sous irradiation lumineuse montre une rupture rapide sous irradiation avec des rendements de photolyse rapide de l'ordre de 40-50% obtenus en 5 minutes (Figure I-19). Cependant, la stabilité du nitroxyde sous irradiation est relative.

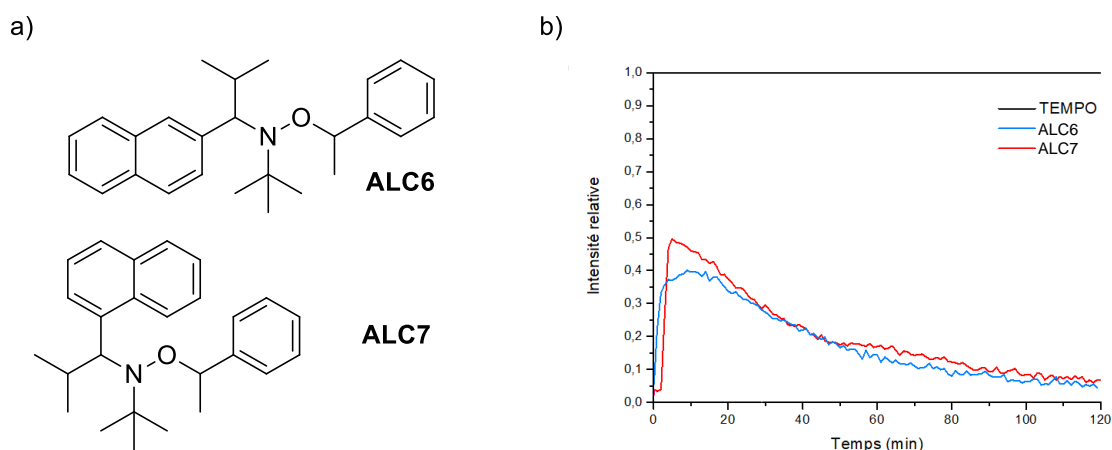


Figure I-19 : Structures d'ALC6 et ALC7 et leurs suivis cinétiques sous irradiation lumineuse par RPE<sup>152</sup>

L'introduction d'un espaceur supplémentaire entre le chromophore et la fonction NO-C de l'alcoxyamine<sup>152</sup> améliore encore le rendement de l'homolyse de la liaison NO-C sous irradiation (Figure I-20 a). Comme le montre le suivi cinétique (Figure I-20 b)), l'homolyse est rapide et quasi quantitative. La stabilité du nitroxyde correspondant est accrue puisque pas plus de 25% de décroissance du signal RPE sont enregistrés après 3h30 d'irradiation.

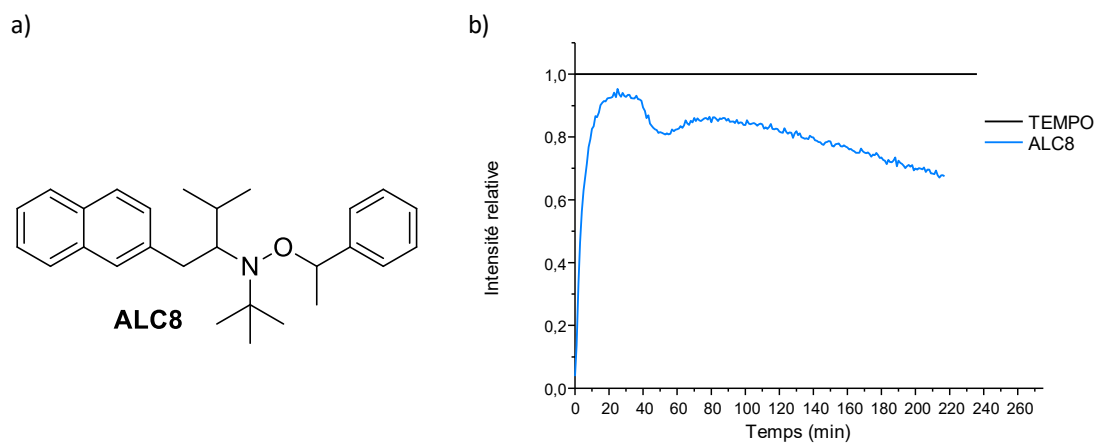


Figure I-20 : a) Structure d'ALC8 et b) Suivi cinétique par RPE sous irradiation UV de ALC8<sup>152</sup>

III.F.4 Mécanisme

Le principe de la NMP<sup>2</sup> peut être décrit de la manière suivante. Sous l'effet d'une irradiation lumineuse, l'alcoxyamine photosensible passe à un état excité grâce à la présence du chromophore. Il s'en suit une désexcitation par transfert d'énergie intramoléculaire qui conduit à la dissociation homolytique de la liaison NO-C suivant une constante de dissociation  $k_{diss}$ . Cette rupture de liaison mène à l'obtention du nitroxyde qui contrôlera la polymérisation et un radical alkyle  $Y\cdot$  qui l'amorce en présence de monomère M. Lors de l'étape de propagation, un équilibre photochimique s'établit entre les espèces dormantes (les (macro)alcoxyamines) et les espèces actives (les chaînes en croissance et le nitroxyde) (Schéma I-51).

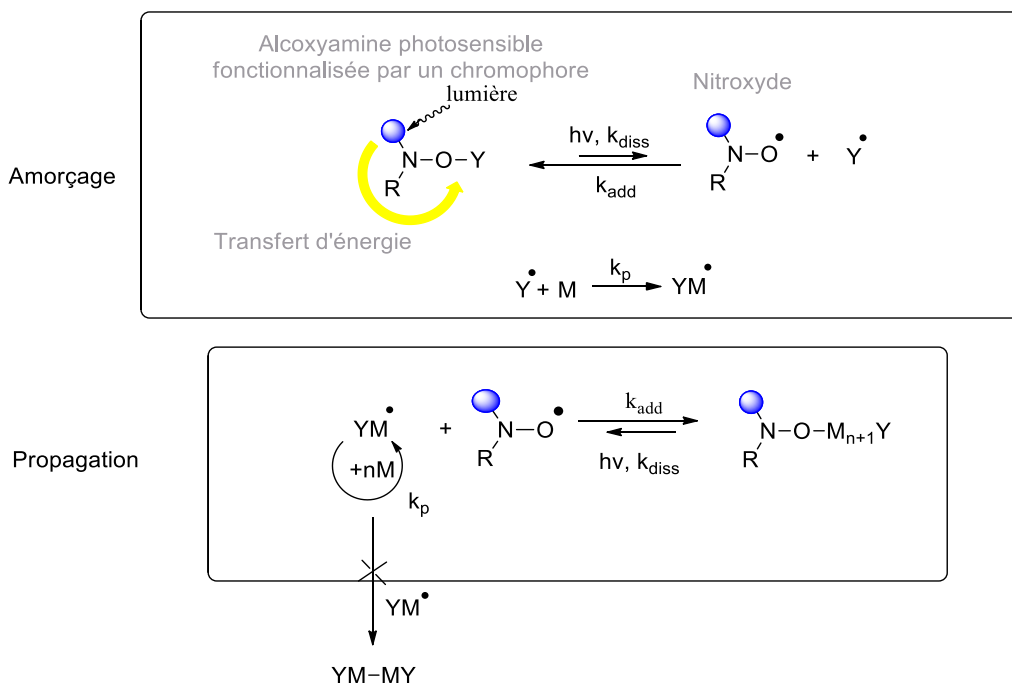


Schéma I-51 : Mécanisme de la NMP photocontrôlée

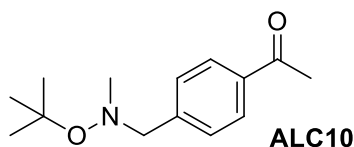
Ce concept possède donc les avantages de la photopolymérisation classique associée à un contrôle des masses molaires des polymères. Les bouts de chaînes de polymères sont fonctionnalisés par une alcoxyamine photosensible et possèdent donc un caractère vivant qui permet un réamorçage avec un monomère de différente nature.

Le procédé de NMP<sup>2</sup> repose donc sur les propriétés physico-chimiques de l'alcoxyamine. La conception de cette molécule nécessite d'intégrer plusieurs paramètres, dont :

- la stabilité du nitroxyde sous irradiation lumineuse,
- une bonne absorption à la longueur d'onde d'irradiation, ce qui suppose d'incorporer un groupement chromophore adéquat,
- un bon rendement quantique de rupture homolytique à partir des états excités afin de produire des radicaux nécessaires pour induire la polymérisation radicalaire,
- la recombinaison réversible des radicaux formés (nitroxyde et chaîne en croissance) qui est à l'origine du contrôle de la polymérisation radicalaire.

### III.F.5 Calculs théoriques sur une alcoxyamine modèle

Huix-Rotllant et Ferré<sup>155</sup> ont proposé une rationalisation des principales étapes de ce processus d'homolyse par une étude théorique sur une alcoxyamine modèle. Ils utilisent un modèle simple d'alcoxyamine photosensible **ALC10** qui porte un groupement chromophore acétophénone lié à la fonction aminoxyle par un méthylène CH<sub>2</sub>. La fonction carbonyle de l'acétophénone est en position para par rapport au groupement portant la fonction aminoxyle (Schéma I-52).



**Schéma I-52 : Alcoxyamine modèle**

Les calculs montrent que la présence de la fonction aminoxyle introduit de nouveaux états excités parmi les états excités possible de l'acétophénone. Par analyse TDDFT, des mesures des énergies de dissociation (BDE) et des distances interatomiques des liaisons NO-C, N-OC et C-NOC sont réalisées sur les différents états excités. 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  $n_O-\pi^*$  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. Il se produit ensuite 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 alors sur l'atome d'azote et des changements conformationnels qui précèdent la dissociation de l'alcoxyamine ont lieu. Les calculs montrent par ailleurs, l'existence d'une charge partielle positive sur l'atome d'azote. Cet état triplet correspond à un minimum local qui est caractérisé par une structure de l'alcoxyamine

presque plane au niveau de l'atome d'azote et à une rotation du groupement *tert*-Bu à cause de l'encombrement stérique. Cela induit alors un raccourcissement de la liaison N-OC et une élongation des liaisons NO-C et CH<sub>2</sub>-NOC. Cet état préfigure la formation du nitroxyde, il est en conséquence considéré comme l'intermédiaire entre l'état triplet <sup>3</sup>(n<sub>O</sub>π\*) et l'alcoxyamine dissociée (Figure I-21).

Par ailleurs, les calculs d'énergies de dissociation de liaison confirment que la liaison N-O est effectivement plus difficile à rompre que la liaison NO-C mais ils montrent aussi que la rupture de la liaison CH<sub>2</sub>-NOC est aussi possible. Pour finir, les calculs montrent que la position par laquelle le chromophore est lié au reste de la molécule joue un rôle dans la réactivité. Par exemple, si le méthylène cité plus haut et la fonction aminoxyle sont positionnés en ortho de la fonction carbonyle, une réaction d'arrachement d'atome d'hydrogène (type II) a préférentiellement lieu.

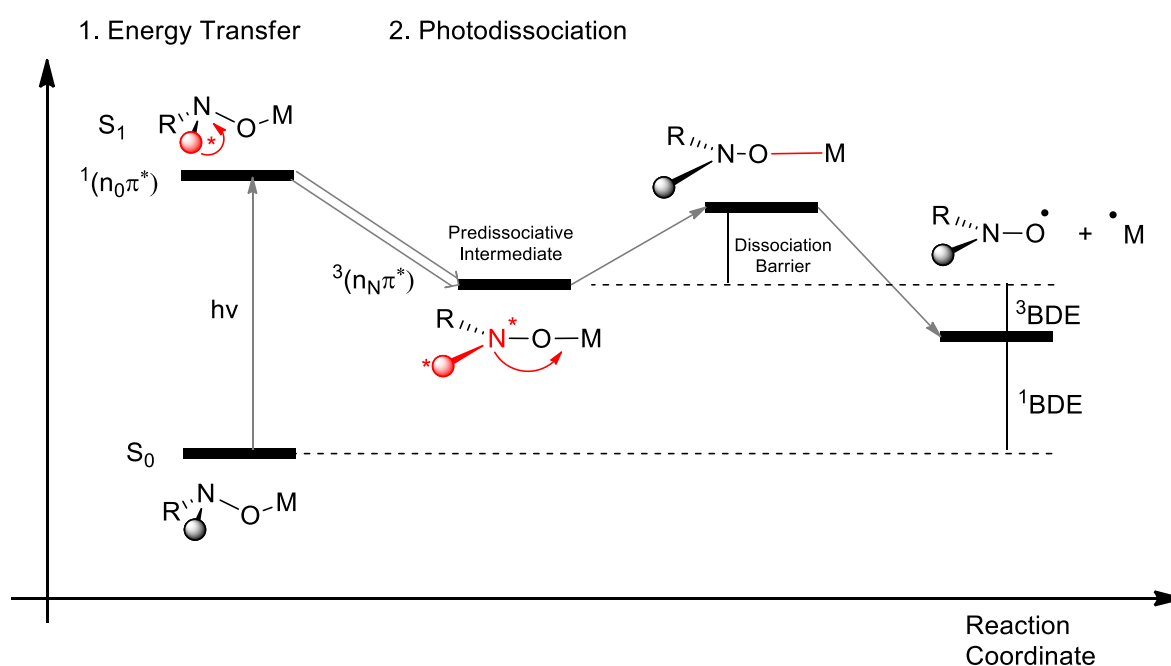
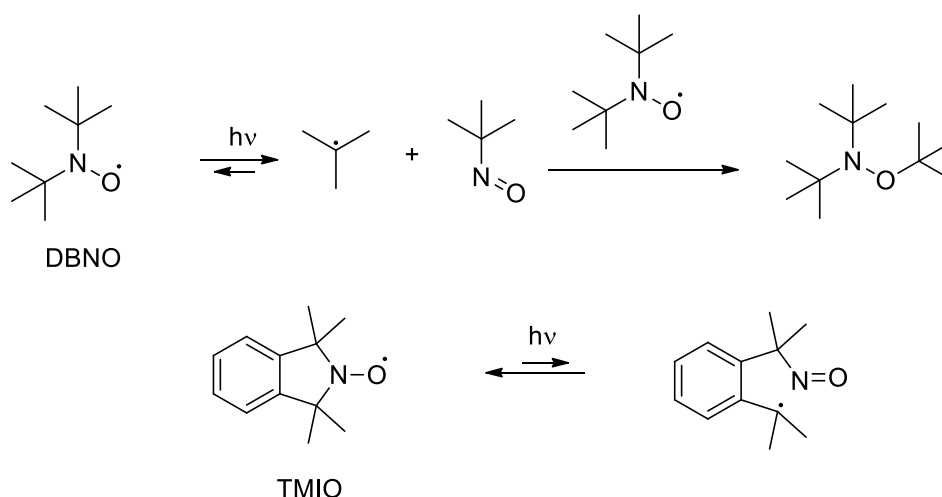


Figure I-21 : Schéma de dissociation d'une alcoxyamine sous irradiation lumineuse par transfert d'énergie<sup>155</sup>

En résumé, il faut penser la structure de l'alcoxyamine de telle sorte que le transfert d'énergie intramoléculaire soit favorisé c'est-à-dire une planarisation de l'alcoxyamine. De même, le chromophore doit être greffé sur l'alcoxyamine à une position qui peut faciliter le réarrangement structurel induit par la planarisation. Il faut également protéger la position β des alcoxyamines si elles contiennent des cétones, sinon, il y aurait compétition de rupture de liaison : il y aurait alors perte d'efficacité dans le cas de l'application à la NMP<sup>2</sup>.

## III.F.6 Photodissociation des nitroxydes

Les calculs précédents appuyés par d'autres études<sup>152</sup> ont montré que les alcoxyamines photosensibles peuvent s'homolyser par rupture de la liaison C-NO conduisant le cas échéant à une perte de l'agent de contrôle. Ce phénomène est aussi observé pour les nitroxydes tel que pour le DBNO<sup>156</sup>. La rupture de la liaison azote-carbone en  $\alpha$  de la fonction aminoxyde conduit à un groupement nitroso et un radical carboné. La réaction en retour conduit au nitroxyde de départ. Cependant, le piégeage des fragments par les autres nitroxydes présents dans le milieu conduit 1) à la perte irréversible du nitroxyde et 2) à la formation d'alcoxyamines, qui dans le cas de systèmes photosensibles, auront certainement des propriétés photochimiques différentes (Schéma I-53). Cette stabilité des nitroxydes sous lumière est donc un point important tout comme l'est la sélectivité de l'homolyse.



**Schéma I-53 : Ruptures photoinduites des nitroxydes DBNO et TMIO sous irradiation lumineuse en  $\alpha$  de l'azote**

Les nitroxydes de structures cycliques tel que le TMIO sont plus stables sous irradiation. La proximité des fragments en cas de rupture homolytique de la liaison C-NO fait que ceux-ci peuvent se recombiner plus facilement. La stabilité du nitroxyde sous irradiation est ainsi accrue<sup>157</sup> (Schéma I-54).

Les premiers exemples de la littérature ont montré qu'il est possible d'utiliser un chromophore associé à une alcoxyamine pour induire et éventuellement contrôler une polymérisation (Schéma I-51). Mais les études indiquent qu'il est préférable de lier de manière covalente le chromophore et l'alcoxyamine et ce, même si des problèmes de sélectivité de rupture existent. Le choix du chromophore, la distance du chromophore avec le groupe >NO-R, la position par laquelle le chromophore est lié, le type de nitroxyde, linéaire ou cyclique

sont des paramètres essentiels qui font que la structure de l'alcoxyamine photosensible doit être pensée dans son ensemble. Dans ce contexte, le TMIO avec sa structure cyclique à 5 chaînons (type PROXYL) accolée à un cycle benzénique que nous pouvons imaginer lui-même inclus dans une structure conjuguée plus importante (chromophore) apparaît comme un nitroxyde de choix pour améliorer les performances de ces alcoxyamines photosensibles.

### III.F.7 Les chromophores choisis

Pour améliorer la sélectivité de rupture de liaisons et pour augmenter les rendements d'homolyse, deux chromophores ont été sélectionnés : de type polycyclique aromatique, le naphthalène et l'antraquinone.

Le naphthalène possède une bande d'absorption majoritaire à 276 nm, qui correspond à une transition électronique  $\pi-\pi^*$  (Figure I-22). Dans le cyclohexane, son coefficient d'extinction molaire à 276 nm est de  $5500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

L'antraquinone possède une bande d'absorption majoritaire à 326 nm dans l'éthanol, ce qui correspond également à une transition électronique  $\pi-\pi^*$  (Figure I-22). Dans l'éthanol, son coefficient d'extinction molaire à 326 nm est de  $4447 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

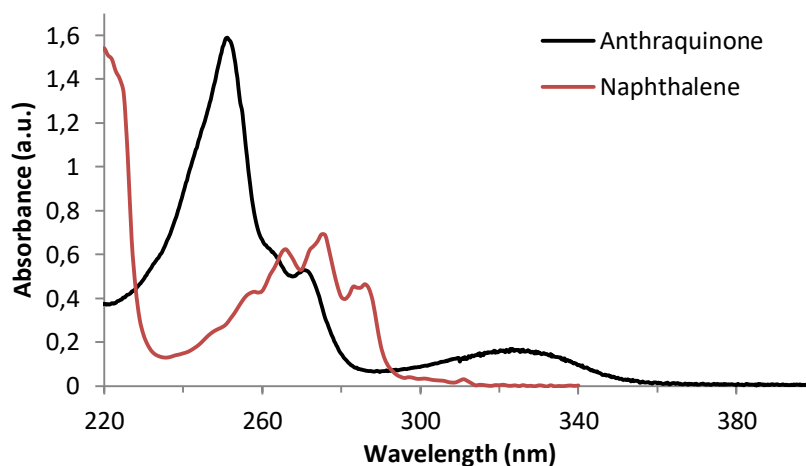


Figure I-22 : Spectre d'absorption des chromophores anthraquinone et naphthalène

Ainsi, sous irradiation lumineuse, le naphthalène passe de son état fondamental  $S_0$  à son état excité  $S_1$  dont le temps de vie est de 96 ns (qui s'explique par la grande différence d'énergie entre l'état  $S_1$  et l'état  $T_1$ ) et dont l'énergie s'élève à  $92 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figure I-23). À partir de cet état, le naphthalène peut réaliser une conversion intersystème et passer à un état

triplet  $T_1$  dont l'énergie est de 61 kcal.mol<sup>-1</sup>. Le temps de vie à l'état triplet est alors relativement long (2.3s).

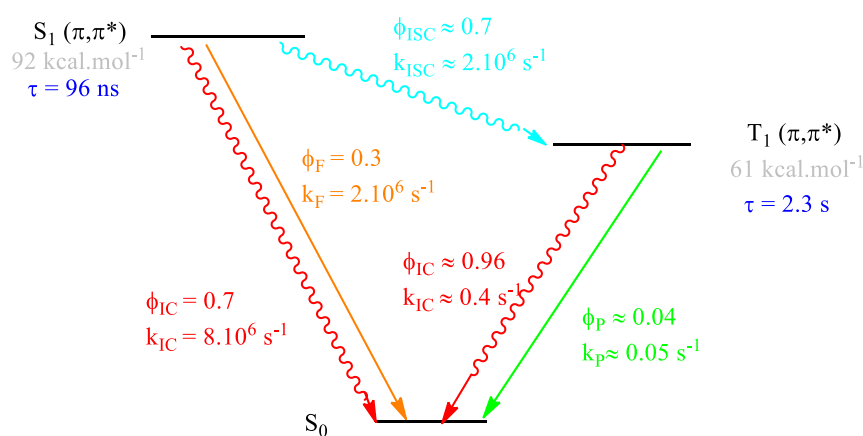


Figure I-23 : Diagramme des états excités du naphthalène à 77K

Sous irradiation lumineuse, l'antraquinone passe de son état fondamental  $S_0$  à son état excité  $S_1$  dont le temps de vie est de 0.3 ms (qui s'explique par la différence d'énergie entre l'état  $S_1$  et l'état  $T_1$ ) et dont l'énergie s'élève à 68 kcal.mol<sup>-1</sup> (Figure I-24). À partir de cet état, l'antraquinone peut réaliser une conversion intersystème et passer à un état triplet  $T_1$  dont l'énergie est de 62 kcal.mol<sup>-1</sup>. Le temps de vie à l'état triplet est alors de 3.7 ms.<sup>158</sup>

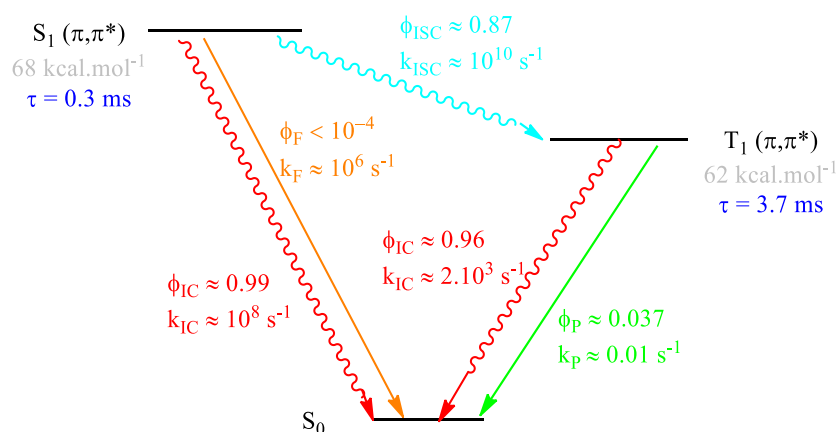


Figure I-24 : Diagramme des états excités de l'antraquinone à 77K

La photopolymérisation permet d'obtenir des matériaux avec de hauts niveaux de fonctionnalité et donc avec des propriétés physiques intéressantes telles qu'une bonne adhérence, des propriétés optiques ou encore une bonne conductivité électrique<sup>159</sup>. Cette technique a donc été utilisée pour recouvrir des matériaux afin de leur prodiguer ces propriétés en surfaces. Ainsi, en formant des films de polymères sur des surfaces solides, il est

possible d'obtenir des micropuces ou des micro-appareils électromécaniques ou encore des supports pour la culture cellulaire<sup>160-162</sup>.

Avec les techniques précédemment présentées, il est facile de synthétiser des polymères linéaires qui peuvent par la suite être réutilisés pour réaliser des polymères à blocs<sup>163</sup> ou encore du greffage sur surface<sup>164</sup>.

La lumière est une source de stimulus externe très pratique pour avoir un contrôle précis sur des polymérisations photoinitiées. La synthèse photocontrôlée de polymères complexes avec des masses molaires contrôlées peut être faite à l'aide des nouvelles techniques mises au point de photopolymérisation radicalaire contrôlée.

Des progrès significatifs ont été réalisés en photo-ARTP et en photo-RAFT mais la NMP<sup>2</sup> reste encore une méthode peu utilisée. De nombreux travaux ont été réalisés montrant l'intérêt de cette technique et ses avantages environnementaux. Cependant, les travaux sur cette technique ne sont encore qu'à leurs débuts et elle nécessite encore d'être améliorée. Ainsi, pour mieux comprendre ce processus de NMP<sup>2</sup>, des alcoxyamines ont été synthétisées pendant cette thèse pour étudier leurs propriétés photo-chimiques et leur capacité à polymériser le styrène et l'acrylate de *n*-butyle. Ces alcoxyamines ont été modélisées de sorte à mimer le comportement des macroalcoxyamines qui peuvent être obtenues pendant les réactions de polymérisation avec différents monomères.

### IV Objectifs

Le travail de la thèse s'est donc porté sur la préparation et l'étude d'alcoxyamines photosensibles dans le but de contrôler des réactions de polymérisation en présence de nitroxydes et ce, sous irradiation lumineuse. Pour les raisons citées plus haut, nous avons choisi le nitroxyde TMIO dont la structure sera intégrée dans une structure plus large faisant office de chromophore (Schéma I-54).



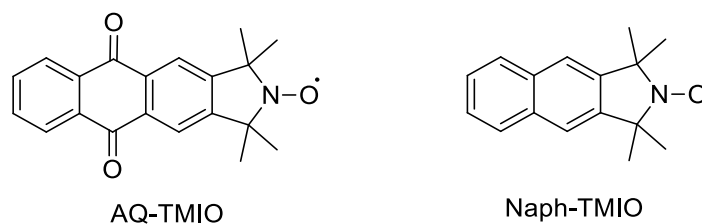


Schéma I-54 : Structure des nitroxydes ciblées durant la thèse

Une fois les nitroxydes obtenus, nous avons préparé les alcoxyamines correspondantes (Schéma I-55) portant des fragments alkyles variés. Le rendement et la sélectivité de l'homolyse sous irradiation lumineuse ont été étudiés directement dans une cavité d'un appareil RPE afin de connaître au mieux les propriétés photochimiques de ces composés. Certaines alcoxyamines ont été utilisées en photopolymérisation (NMP<sup>2</sup>).

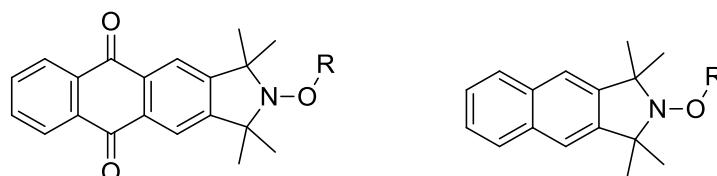


Schéma I-55 : Structure des alcoxyamines ciblées durant la thèse

Nous verrons donc dans un premier temps la synthèse du nitroxyde portant l'anthraquinone comme chromophore (appelé AQ-TMIO) puis celles des alcoxyamines correspondantes et ensuite la synthèse du nitroxyde portant le naphthalène comme chromophore (appelé Naph-TMIO) ainsi que celle de ses alcoxyamines correspondantes. Ces alcoxyamines ont été choisies pour pouvoir étudier leur comportement sous irradiation lumineuse, l'objectif étant de mimer le comportement de macroalcoxyamines pendant la photopolymérisation de monomères courants. Par ailleurs, nous avons effectués des tests de photopolymérisation dont les résultats seront présentés à la fin de chaque partie. Enfin, toujours basée sur la réactivité des nitroxydes, nous traiterons d'une technique alternative de photopolymérisation.

## V Bibliographie

- (1) Matyjaszewski, K. Introduction to Living Polymeriz. Living and/or Controlled Polymerization. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, 8 (4), 197–207.
- (2) Matyjaszewski, K. Controlled Radical Polymerization. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1 (6), 769–776.
- (3) Szwarc, M. 'Living' Polymers. *Nature* **1956**, 178, 1168.
- (4) Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. A Model for Living Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **1982**, 3 (2), 133–140.
- (5) Otsu, T. Iniferter Concept and Living Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, 38 (12), 2121–2136.
- (6) Leibfarth, F. A.; Mattson, K. M.; Fors, B. P.; Collins, H. A.; Hawker, C. J. External Regulation of Controlled Polymerizations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (1), 199–210.
- (7) Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio Compounds [SC(Ph)S–R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules* **2003**, 36 (7), 2256–2272.
- (8) Chiefari, J.; Mayadunne, R. T.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio Compounds (SC (Z) S- R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. *Macromolecules* **2003**, 36 (7), 2273–2283.
- (9) Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S.; Michelet, D. Block Polymer Synthesis by Controlled Radical Polymerization. WO 9858974, 1998.
- (10) Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Polymerization with Living Characteristics with Controlled Dispersity, Polymers Prepared Thereby, and Chain-Transfer Agents Used in the Same. WO 9801478, 1998.
- (11) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P.; Mayadunne, R. T.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* **1998**, 31 (16), 5559–5562.
- (12) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(Triphenylphosphine) Ruthenium (II)/Methylaluminum Bis (2, 6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **1995**, 28 (5), 1721–1723.
- (13) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. Controlled/" Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (20), 5614–5615.
- (14) Fischer, H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, 101 (12), 3581–3610.
- (15) Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N. V.; Coote, M. L.; Matyjaszewski, K. Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (32), 10702–10713.
- (16) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32 (1), 93–146.
- (17) Matyjaszewski, K. Mechanistic Features and Radical Intermediates in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Symp.* **2002**, 183 (1), 71–82.

- (18) Matyjaszewski, K. Radical Nature of Cu-Catalyzed Controlled Radical Polymerizations (Atom Transfer Radical Polymerization). *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 4710–4717.
- (19) Lutz, J.-F.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. Stereoblock Copolymers and Tacticity Control in Controlled/Living Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (23), 6986–6993.
- (20) Kajiwara, A.; Matyjaszewski, K.; Kamachi, M. Simultaneous EPR and Kinetic Study of Styrene Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromolecules* **1998**, *31* (17), 5695–5701.
- (21) Pintauer, T.; Zhou, P.; Matyjaszewski, K. General Method for Determination of the Activation, Deactivation, and Initiation Rate Constants in Transition Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (28), 8196–8197.
- (22) Wang, A. R.; Zhu, S. ESR Study on Diffusion-Controlled Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate. *Macromolecules* **2002**, *35* (27), 9926–9933.
- (23) Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (9), 2921–2990.
- (24) Brandts, J. A.; van de Geijn, P.; van Faassen, E. E.; Boersma, J.; van Koten, G. Controlled Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Lithium Molybdate (V) Complexes and Benzylic Halides. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584* (2), 246–253.
- (25) Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2/\text{R}-\text{I}$  Initiating Systems. *Macromolecules* **1999**, *32* (8), 2420–2424.
- (26) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Iron (II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **1997**, *30* (16), 4507–4510.
- (27) Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. Metal-Catalyzed “Living” Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis. *Macromolecules* **1996**, *29* (10), 3665–3668.
- (28) Yamamoto, K.; Miwa, Y.; Tanaka, H.; Sakaguchi, M.; Shimada, S. Living Radical Graft Polymerization of Methyl Methacrylate to Polyethylene Film with Typical and Reverse Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, *40* (20), 3350–3359.
- (29) Lecomte, P.; Drapier, I.; Dubois, P.; Teyssié, P.; Jérôme, R. Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride. *Macromolecules* **1997**, *30* (24), 7631–7633.
- (30) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. Controlled/“Living” Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu (I)/Cu (II) Redox Process. *Macromolecules* **1995**, *28* (23), 7901–7910.
- (31) Tang, W.; Matyjaszewski, K. Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP. *Macromolecules* **2006**, *39* (15), 4953–4959.
- (32) Xia, J.; Matyjaszewski, K. Controlled/“Living” Radical Polymerization. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization Using AIBN as the Initiator. *Macromolecules* **1997**, *30* (25), 7692–7696.
- (33) Gromada, J.; Matyjaszewski, K. Simultaneous Reverse and Normal Initiation in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2001**, *34* (22), 7664–7671.
- (34) Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2005**, *38* (10), 4139–4146.

- (35) Matyjaszewski, K.; Jakubowski, W.; Min, K.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W. A.; Tsarevsky, N. V. Diminishing Catalyst Concentration in Atom Transfer Radical Polymerization with Reducing Agents. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (42), 15309–15314.
- (36) Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)Acrylates and Related Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (27), 4482–4486.
- (37) Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. Controlled/“Living” Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (4), 674–680.
- (38) Tatemoto, M.; Nakagawa, T. Segmented Polymers Containing Fluorine and Iodine and Their Production. WO4158678, 1979.
- (39) Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B. Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and n -Butyl Acrylate. *Macromolecules* **2005**, *38* (15), 6299–6309.
- (40) Debuigne, A.; Poli, R.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. Overview of Cobalt-Mediated Radical Polymerization: Roots, State of the Art and Future Prospects. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (3), 211–239.
- (41) Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (17), 7943–7944.
- (42) Lu, Z.; Fryd, M.; Wayland, B. B. New Life for Living Radical Polymerization Mediated by Cobalt(II) Metalloradicals. *Macromolecules* **2004**, *37* (8), 2686–2687.
- (43) Debuigne, A.; Caille, J.-R.; Jérôme, R. Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (7), 1101–1104.
- (44) Cordella, D.; Kermagoret, A.; Debuigne, A.; Riva, R.; German, I.; Isik, M.; Jérôme, C.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Detrembleur, C. Direct Route to Well-Defined Poly(Ionic Liquid)s by Controlled Radical Polymerization in Water. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (12), 1276–1280.
- (45) Patil, N.; Cordella, D.; Aqil, A.; Debuigne, A.; Admassie, S.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. Surface- and Redox-Active Multifunctional Polyphenol-Derived Poly(Ionic Liquid)s: Controlled Synthesis and Characterization. *Macromolecules* **2016**, *49* (20), 7676–7691.
- (46) Goto, A.; Zushi, H.; Hirai, N.; Wakada, T.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. Living Radical Polymerizations with Germanium, Tin, and Phosphorus Catalysts – Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerizations (RTCPs). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (43), 13347–13354.
- (47) Nakamura, Y.; Ebeling, B.; Wolpers, A.; Monteil, V.; D’Agosto, F.; Yamago, S. Controlled Radical Polymerization of Ethylene Using Organotellurium Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (1), 305–309.
- (48) Rizzardo, E.; Solomon, D. H. A New Method for Investigating the Mechanism of Initiation of Radical Polymerization. *Polym. Bull.* **1979**, *1* (8), 529–534.
- (49) Griffiths, P. G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. Quantitative Studies on Free Radical Reactions With the Scavenger 1,1,3,3-Tetramethylisoindolyl-2-Oxy. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23* (12), 1309–1312.
- (50) Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. Free Radical Polymerization and the Produced Polymers. EP 135280, 1985.
- (51) Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Marque, S.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D. First Effective Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*. 2007, pp 3108–3114.

- (52) Yamada, B.; Miura, Y.; Nobukane, Y.; Aota, M. Styrene Polymerization Mediated by Five-Membered Cyclic Nitroxides. In *Controlled Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; Vol. 685, pp 200–213.
- (53) Puts, R. D.; Sogah, D. Y. Control of Living Free-Radical Polymerization by a New Chiral Nitroxide and Implications for the Polymerization Mechanism. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3323–3325.
- (54) Cameron, N. R.; Bacon, C. A.; Reid, A. J. The Use of PROXYL Nitroxides in Nitroxide-Mediated Polymerization. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 2003; Vol. 854, pp 452–465.
- (55) Cameron, N. R.; Reid, A. J. *n*-Butyl Acrylate Polymerization Mediated by a PROXYL Nitroxide. *Macromolecules* **2002**, *35* (27), 9890–9895.
- (56) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic  $\beta$ -Phosphonylated Nitroxide  $\dagger$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (25), 5929–5939.
- (57) Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. Acyclic  $\beta$ -Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals for “Living”/Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **2000**, *33* (4), 1141–1147.
- (58) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. Controlled/Living Free-Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of a Novel Asymmetric Nitroxyl Radical. In *Controlled Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; Vol. 685, pp 225–235.
- (59) Griller, D.; Ingold, K. U. Persistent Carbon-Centered Radicals. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9* (1), 13–19.
- (60) Souaille, M.; Fischer, H. Kinetic Conditions for Living and Controlled Free Radical Polymerizations Mediated by Reversible Combination of Transient Propagating and Persistent Radicals: The Ideal Mechanism. *Macromolecules* **2000**, *33* (20), 7378–7394.
- (61) Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gimes, D.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (1), 63–235.
- (62) Breuer, E.; Aurich, H. G.; Nielsen, A.; Patai, S.; Rappoport, Z. *Nitrones, Nitronates, and Nitroxides*; The Chemistry of functional groups; Wiley: Chichester [Greater Manchester]; New York, 1989.
- (63) Reznikov, V. A.; Volodarsky, L. B. Stable Nitroxides with Hydrogen at  $\alpha$ -Carbon of the Nitroxyl Group. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35* (14), 2239–2240.
- (64) Reznikov, V.; Gulorov, I. A.; Gatilov, Y. V.; Rybalova, T. V.; Volodarsky, L. B. Stable Nitroxyl Radicals with a Hydrogen Atom at  $\alpha$ -Carbon Atom of Nitroxyl Group. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45* (2), 384–392.
- (65) Moad, G.; Rizzardo, E. Alkoxyamine-Initiated Living Radical Polymerization: Factors Affecting Alkoxyamine Homolysis Rates. *Macromolecules* **1995**, *28* (26), 8722–8728.
- (66) West, Robert.; Boudjouk, Philip. Organosilyl and Organogermyl Nitroxides. New Radical Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (12), 3983–3987.
- (67) Bertin, D.; Gimes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P. Kinetic Subtleties of Nitroxide Mediated Polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2189.

- (68) Beckwith, A. L. J.; Bowry, V. W.; Ingold, K. U. Kinetics of Nitroxide Radical Trapping. 1. Solvent Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (13), 4983–4992.
- (69) Bertin, D.; Gimes, D.; Marque, S. R. A. Trialkylhydroxylamines (Alkoxyamines) in Radical Chemistry: Preparation, Stability and Applications. *Recent Res. Dev. Org. Chem.* **2006**, *10*, 63–121.
- (70) Marque, S.; Le Mercier, C.; Tordo, P.; Fischer, H. Factors Influencing the C–O–Bond Homolysis of Trialkylhydroxylamines. *Macromolecules* **2000**, *33* (12), 4403–4410.
- (71) Bertin, D.; Gimes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P. Polar, Steric, and Stabilization Effects in Alkoxyamines C–ON Bond Homolysis: A Multiparameter Analysis. *Macromolecules* **2005**, *38* (7), 2638–2650.
- (72) Studer, A.; Vogler, T. Product Class 2: Nitroxyl Radicals (Nitroxides); 2009; pp 845–850.
- (73) Rozantsev, E.; Sholle, V. Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals: I. Synthesis. Synthesis. 1971, pp 190–202.
- (74) Cote, E.; Chafin, L.; DiFazio, M.; Robbins, J.; Kotrola, J.; Nocentini, T.; Schoening, K.-U. Development of a Scalable Synthesis of Oligomeric Piperidine- N -O -Alkyl Ethers. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18* (12), 1843–1849.
- (75) Tokumaru, K.; Sakuragi, H.; Simamura, O. Diarylnitroxides: Their Formation from Diarylamines by Oxidation with Peroxybenzoic Acid and Decomposition on Alumina. *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5* (52), 3945–3948.
- (76) Shi, H.-C.; Li, Y. 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. Chem.* **2007**, *271* (1–2), 32–41.
- (77) Murray, R. W.; Singh, M. A Convenient High Yield Synthesis of Nitroxides. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29* (37), 4677–4680.
- (78) Brik, M. E. Oxidation of Secondary Amines to Nitroxides with Oxone in Aqueous Buffered Solution. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (31), 5519–5522.
- (79) Nesvadba, P.; Bugnon, L.; Von Bueren, M. Improved Process for the Oxidation of Secondary Amines into the Corresponding Nitroxides with Peracids in the Presence of Base. WO 2004085397, 2004.
- (80) Gillet, J.-P.; Guerret, O.; Tordo, P. Method for Preparing Beta-Phosphorous Nitroxide Radicals. WO 2000040526, 2000.
- (81) Choteau, F.; Tuccio, B.; Villamena, F. A.; Charles, L.; Pucci, B.; Durand, G. Synthesis of Tris-Hydroxymethyl-Based Nitron Derivatives with Highly Reactive Nitronyl Carbon. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (2), 938–948.
- (82) Gruber, N.; Piehl, L. L.; Rubin de Celis, E.; Díaz, J. E.; García, M. B.; Stipa, P.; Orelli, L. R. Amidinoquinoxaline N-Oxides as Novel Spin Traps. *RSC Adv.* **2015**, *5* (4), 2724–2731.
- (83) Astolfi, P.; Stipa, P. Synthesis and Thermal Stability of Benzoxazine Nitroxides. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (22), 9253–9260.
- (84) Forrester, A.; Ramasseul, R. Nitroxide Radicals. Part XVII.I Transannular Interactions in [2.2]Para-Cyclophanyl Nitroxides. *J Chem Soc Perkin I* **1975**, No. 18, 1753–1757.
- (85) Field, L. M.; Lahti, P. M.; Palacio, F.; Paduan-Filho, A. Manganese(II) and Copper(II) Hexafluoroacetylacetonate 1:1 Complexes with 5-(4-[ N - Tert -Butyl- N -Aminoxy]Phenyl)Pyrimidine: Regiochemical Parity Analysis for Exchange Behavior of Complexes between Radicals and Paramagnetic Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (33), 10110–10118.
- (86) Shultz, D. A.; Vostrikova, K. E.; Bodnar, S. H.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; Kirk, M. L.; Depperman, E. C.; Kampf, J. W. Trends in Metal–Biradical Exchange

- Interaction for First-Row M<sup>II</sup> (Nitronyl Nitroxide-Semiquinone) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (6), 1607–1617.
- (87) Hoffmann, A. Kentaro.; Henderson, A. T. A New Stable Free Radical: Di-*t*-Butylnitroxide. *J Am Chem Soc* **1961**, *83*, 4671–4672.
- (88) Hoffmann, A. Kentaro.; Feldman, A. M.; Gelblum, Ernestine. Reactions of Organoalkali Compounds with Nitro Compounds: A New Synthesis of Nitroxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (4), 646–650.
- (89) Brand, J. C.; Roberts, B. P.; Winter, J. N. Trialkylsilylaminyll Radicals. Part 1. Electron Spin Resonance Studies of the Photolysis of Silylated Hydrazines, Hydroxylamines, Triazenes, and Tetrazenes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, No. 3, 261–270.
- (90) Nazran, A. S.; Griller, D. Hydrogen Abstraction from Amines: Formation of Aminyl vs.  $\alpha$ -Aminoalkyl Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (7), 1970–1971.
- (91) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661–3688.
- (92) Hawker, C. J. Molecular Weight Control by a “Living” Free-Radical Polymerization Process. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (24), 11185–11186.
- (93) Matyjaszewski, K. The Importance of Exchange Reactions in Controlled/Living Radical Polymerization in the Presence of Alkoxyamines and Transition Metals. *Macromol. Symp.* **1996**, *111* (1), 47–61.
- (94) Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. E.; Zhang, X.; Gaynor, S. G.; Metzner, Z. Simple and Efficient Synthesis of Various Alkoxyamines for Stable Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31* (17), 5955–5957.
- (95) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6245–6260.
- (96) Shao, J.; Huang, Y.; Fan, Q. Visible Light Initiating Systems for Photopolymerization: Status, Development and Challenges. *Polym Chem* **2014**, *5* (14), 4195–4210.
- (97) Xiao, P.; Zhang, J.; Dumur, F.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Visible Light Sensitive Photoinitiating Systems: Recent Progress in Cationic and Radical Photopolymerization Reactions under Soft Conditions. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *41*, 32–66.
- (98) Bianchi, J. P.; Price, F. P.; Zimm, B. H. “Monodisperse” Polystyrene. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1957**, *25* (108), 27–38.
- (99) Otsu, T.; Yoshida, M. Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters. *Macromol. Rapid Commun.* **1982**, *3* (2), 127–132.
- (100) Chen, M.; Zhong, M.; Johnson, J. A. Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (17), 10167–10211.
- (101) Otsu, T.; Kuriyama, A. Living Mono- and Biradical Polymerizations in Homogeneous System Synthesis of AB and ABA Type Block Copolymers. *Polym. Bull.* **1984**, *11* (2), 135–142.
- (102) Turner, S. R.; Blevins, R. W. Photoinitiated Block Copolymer Formation Using Dithiocarbamate Free Radical Chemistry. *Macromolecules* **1990**, *23* (6), 1856–1859.
- (103) Manga, J. D.; Polton, A.; Tardi, M.; Sigwalt, P. 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.* **1998**, *45* (1), 14–21.
- (104) Dika Manga, J.; Tardi, M.; Polton, A.; Sigwalt, P. Mechanism of the Polymerization Of *n*-Butyl Acrylate Initiated By *N,N*-Diethyldithiocarbamate Derivatives. Part 2. Investigation of the Reaction Mechanism. *Polym. Int.* **1998**, *45* (3), 243–254.

- (105) Bai, R.-K.; You, Y.-Z.; Pan, C.-Y.  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -Irradiation-Initiated “Living” Free-Radical Polymerization in the Presence of Dibenzyl Trithiocarbonate. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22 (5), 315–319.
- (106) You, Y.-Z.; Hong, C.-Y.; Bai, R.-K.; Pan, C.-Y.; Wang, J. Photo-Initiated Living Free Radical Polymerization in the Presence of Dibenzyl Trithiocarbonate. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203 (3), 477–483.
- (107) Quinn, J. F.; Barner, L.; Barner-Kowollik, C.; Rizzardo, E.; Davis, T. P. Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization Initiated with Ultraviolet Radiation. *Macromolecules* **2002**, 35 (20), 7620–7627.
- (108) Khan, M. Y.; Cho, M.-S.; Kwark, Y.-J. Dual Roles of a Xanthate as a Radical Source and Chain Transfer Agent in the Photoinitiated RAFT Polymerization of Vinyl Acetate. *Macromolecules* **2014**, 47 (6), 1929–1934.
- (109) Li, J.; Ding, C.; Zhang, Z.; Pan, X.; Li, N.; Zhu, J.; Zhu, X. Visible Light-Induced Living Radical Polymerization of Butyl Acrylate: Photocatalyst-Free, Ultrafast, and Oxygen Tolerance. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, 38 (13), 1600482.
- (110) Guan, Z.; Smart, B. A Remarkable Visible Light Effect on Atom-Transfer Radical Polymerization  $\dagger$ . *Macromolecules* **2000**, 33 (18), 6904–6906.
- (111) Pan, X.; Tasdelen, M. A.; Laun, J.; Junkers, T.; Yagci, Y.; Matyjaszewski, K. Photomediated Controlled Radical Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, 62, 73–125.
- (112) Ciftci, M.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y. Sunlight Induced Atom Transfer Radical Polymerization by Using Dimanganese Decacarbonyl. *Polym Chem* **2014**, 5 (2), 600–606.
- (113) Tasdelen, M. A.; Uygun, M.; Yagci, Y. Photoinduced Controlled Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32 (1), 58–62.
- (114) Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K. Visible Light and Sunlight Photoinduced ATRP with Ppm of Cu Catalyst. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1 (10), 1219–1223.
- (115) Mosnáček, J.; Ilčíková, M. Photochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Ppm Amounts of Catalyst. *Macromolecules* **2012**, 45 (15), 5859–5865.
- (116) Mosnáček, J.; Eckstein-Andicsová, A.; Borská, K. Ligand Effect and Oxygen Tolerance Studies in Photochemically Induced Copper Mediated Reversible Deactivation Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Dimethyl Sulfoxide. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (13), 2523–2530.
- (117) Mosnáček, J.; Kundys, A.; Andicsová, A. Reversible-Deactivation Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Induced by Photochemical Reduction of Various Copper Catalysts. *Polymers* **2014**, 6 (11), 2862–2874.
- (118) Chuang, Y.-M.; Wenn, B.; Gielen, S.; Ethirajan, A.; Junkers, T. Ligand Switch in Photoinduced Copper-Mediated Polymerization: Synthesis of Methacrylate–Acrylate Block Copolymers. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (36), 6488–6497.
- (119) Anastasaki, A.; Nikolaou, V.; Zhang, Q.; Burns, J.; Samanta, S. R.; Waldron, C.; Haddleton, A. J.; McHale, R.; Fox, D.; Percec, V.; et al. Copper(II)/Tertiary Amine Synergy in Photoinduced Living Radical Polymerization: Accelerated Synthesis of  $\omega$ -Functional and  $\alpha,\omega$ -Heterofunctional Poly(Acrylates). *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (3), 1141–1149.
- (120) Fors, B. P.; Hawker, C. J. Control of a Living Radical Polymerization of Methacrylates by Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (35), 8850–8853.



- (121) Miyake, G. M.; Theriot, J. C. Perylene as an Organic Photocatalyst for the Radical Polymerization of Functionalized Vinyl Monomers through Oxidative Quenching with Alkyl Bromides and Visible Light. *Macromolecules* **2014**, *47* (23), 8255–8261.
- (122) Treat, N. J.; Sprafke, H.; Kramer, J. W.; Clark, P. G.; Barton, B. E.; Read de Alaniz, J.; Fors, B. P.; Hawker, C. J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (45), 16096–16101.
- (123) Pan, X.; Lamson, M.; Yan, J.; Matyjaszewski, K. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (2), 192–196.
- (124) Zhao, Y.; Yu, M.; Zhang, S.; Wu, Z.; Liu, Y.; Peng, C.-H.; Fu, X. A Well-Defined, Versatile Photoinitiator (Salen)Co–CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> for Visible Light-Initiated Living/Controlled Radical Polymerization. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (5), 2979–2988.
- (125) Detrembleur, C.; Versace, D.-L.; Piette, Y.; Hurtgen, M.; Jérôme, C.; Lalevée, J.; Debuigne, A. Synthetic and Mechanistic Inputs of Photochemistry into the Bis-Acetylacetonatocobalt-Mediated Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate and Vinyl Acetate. *Polym Chem* **2012**, *3* (7), 1856–1866.
- (126) Debuigne, A.; Schoumacher, M.; Willet, N.; Riva, R.; Zhu, X.; Rütten, S.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. New Functional Poly(N-Vinylpyrrolidone) Based (Co)Polymers via Photoinitiated Cobalt-Mediated Radical Polymerization. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (47), 12703.
- (127) Enikolopyan, N. S.; Smirnov, B. R.; Ponomarev, G. V.; Belgovskii, I. M. Catalyzed Chain Transfer to Monomer in Free Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19* (4), 879–889.
- (128) Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. Manganese-Based Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate, Methyl Acrylate, and Styrene: Highly Active, Versatile, and Photoresponsive Systems. *Macromolecules* **2008**, *41* (20), 7359–7367.
- (129) Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>-Induced Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Acrylate and 1-Hexene in Fluoroalcohol: High  $\alpha$ -Olefin Content Copolymers with Controlled Molecular Weights. *Macromolecules* **2009**, *42* (7), 2497–2504.
- (130) Kwak, Y.; Tezuka, M.; Goto, A.; Fukuda, T.; Yamago, S. Kinetic Study on Role of Ditelluride in Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP). *Macromolecules* **2007**, *40* (6), 1881–1885.
- (131) Nakamura, Y.; Yu, M.; Ukai, Y.; Yamago, S. Organotellurium-Mediated Radical Polymerization under Photo Irradiation. In *Controlled Radical Polymerization: Mechanisms*; Matyjaszewski, K., Sumerlin, B. S., Tsarevsky, N. V., Chiefari, J., Eds.; American Chemical Society, Series Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 2015; Vol. 1187, pp 295–309.
- (132) Benedikt, S.; Moszner, N.; Liska, R. Benzoyl Phenyltelluride as Highly Reactive Visible-Light TERP-Reagent for Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2014**, *47* (16), 5526–5531.
- (133) Kwon, T. S.; Ochiai, H.; Kondo, S.; Takagi, K.; Kunisada, H.; Yuki, Y. Radical Polymerization of the P-Substituted Styrenes with Benzyl Phenyl Selenide as Photoiniferter. *Polym. J.* **1999**, *31* (5), 411–417.
- (134) Kwon, T. S.; Suzuki, K.; Takagi, K.; Kunisada, H.; Yuki, Y. Radical Polymerization of Methyl Methacrylate With Diphenyl Diselenide Under Thermal Or Photoirradiational Conditions. *J. Macromol. Sci. Part A* **2001**, *38* (5–6), 591–604.
- (135) Kwon, T. S.; Suzuki, K.; Takagi, K.; Kunisada, H.; Yuki, Y. Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Diphenyl Diselenide under Thermal or Photoirradiational Conditions. *Journal of Macromolecular Science A*. 2007, pp 591–604.

- (136) Acik, G.; Kahveci, M. U.; Yagci, Y. Synthesis of Block Copolymers by Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Visible Light Radical Photopolymerization Methods. *Macromolecules* **2010**, *43* (21), 9198–9201.
- (137) Scaiano, J. C.; Connolly, T. J.; Mohtat, N.; Pliva, C. N. Exploratory Study of the Quenching of Photosensitizers by Initiators of Free Radical “Living” Polymerization. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 92–97.
- (138) Hu, S.; Malpert, J. H.; Yang, X.; Neckers, D. C. Exploring Chromophore Tethered Aminoethers as Potential Photoinitiators for Controlled Radical Polymerization. *Polymer* **2000**, *41* (2), 445–452.
- (139) Goto, A.; Scaiano, J. C.; Maretti, L. Photolysis of an Alkoxyamine Using Intramolecular Energy Transfer from a Quinoline Antenna—towards Photo-Induced Living Radical Polymerization. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6* (8), 833.
- (140) Su, J.; Liu, X.; Hu, J.; You, Q.; Cui, Y.; Chen, Y. Photo-Induced Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Photosensitive Nitroxides: Photo-Induced LRP Ph. *Polym. Int.* **2015**, *64* (7), 867–874.
- (141) Yoshida, E. Photo-Living Radical Polymerization of the Methyl Methacrylate by a Nitroxide Mediator. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, pp 1663–1666.
- (142) Yoshida, E. Nitroxide-Mediated Photo-Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate. **2010**, 73–78.
- (143) Yoshida, E. Nitroxide-Mediated Photo-Controlled/Living Radical Polymerization of Ethyl Acrylate. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289* (10), 1127–1132.
- (144) Yoshida, E. Controlled Photoradical Polymerization Mediated by 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-Oxyl. *Polymers* **2012**, *4* (2), 1125–1156.
- (145) Yoshida, E. Elucidation of Acceleration Mechanisms by a Photosensitive Onium Salt for Nitroxide-Mediated Photocontrolled/Living Radical Polymerization. *Open J. Polym. Chem.* **2014**, *04* (03), 47–55.
- (146) Yoshida, E. Photo-Controlled/Living Radical Polymerization of Tert-Butyl Methacrylate in the Presence of a Photo-Acid Generator Using a Nitroxide Mediator. *Colloid Polym. Sci.* **2012**, *290* (7), 661–665.
- (147) Guillaneuf, Y.; Bertin, D.; Gimes, D.; Versace, D.-L.; Lalevée, J.; Fouassier, J.-P. Toward Nitroxide-Mediated Photopolymerization. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2204–2212.
- (148) Versace, D.-L.; Guillaneuf, Y.; Bertin, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J.; Gimes, D. Structural Effects on the Photodissociation of Alkoxyamines. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9* (8), 2892.
- (149) Versace, D.-L.; Lalevée, J.; Fouassier, J.-P.; Guillaneuf, Y.; Bertin, D.; Gimes, D. Photodissociation Rate Constants of New Light Sensitive Alkoxyamines. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1383–1388.
- (150) Guillaneuf, Y.; Versace, D.-L.; Bertin, D.; Lalevée, J.; Gimes, D.; Fouassier, J.-P. Importance of the Position of the Chromophore Group on the Dissociation Process of Light Sensitive Alkoxyamines. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (21), 1909–1913.
- (151) Telitel, S.; Telitel, S.; Bosson, J.; Lalevée, J.; Clément, J.-L.; Godfroy, M.; Fillaut, J.-L.; Akdas-Kilig, H.; Guillaneuf, Y.; Gimes, D.; et al. UV-Induced Micropatterning of Complex Functional Surfaces by Photopolymerization Controlled by Alkoxyamines. *Langmuir* **2015**, *31* (36), 10026–10036.
- (152) Bosson, J. Photopolymérisation Radicalaire Contrôlée Par Les Nitroxydes : Synthèse d’alkoxyamines Photosensibles, Études Mécanistiques et Applications, Aix-Marseille Université, 2015.

- (153) Morris, J. Photosensitive Alkoxyamines: Synthesis and Photochemical Studies for Potential Application in Nitroxide Mediated Photopolymerization, Aix-Marseille Université, 2016.
- (154) Telitel, S.; Telitel, S.; Bosson, J.; Spangenberg, A.; Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Clément, J.-L.; Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Soppera, O. Nitroxide Mediated Photopolymerization: A Versatile Tool for the Fabrication of Complex Multilayer Polyfunctional Copolymer Nanostructures. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1* (5), 1400067.
- (155) Huix-Rotllant, M.; Ferré, N. Theoretical Study of the Photochemical Initiation in Nitroxide-Mediated Photopolymerization. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (25), 4464–4470.
- (156) Anderson, D. R.; Keute, J. S.; Chapel, H. L.; Koch, T. H. Electron-Transfer Photochemistry of Di-Tert-Butyl Nitroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (7), 1904–1906.
- (157) Bottle, S. E.; Chand, U.; Micallef, A. S. Hydrogen Abstraction From Unactivated Hydrocarbons Using a Photochemically Excited Isoindoline Nitroxide. *Chem. Lett.* **1997**, *26* (9), 857–858.
- (158) Carlson, S. A.; Hercules, D. M. Delayed Thermal Fluorescence of Anthraquinone in Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (22), 5611–5616.
- (159) Peiffer, R. W. Applications of Photopolymer Technology. In *Photopolymerization*; Scranton, A. B., Bowman, C. N., Peiffer, R. W., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1997; Vol. 673, pp 1–14.
- (160) Nie, Z.; Kumacheva, E. Patterning Surfaces with Functional Polymers. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (4), 277–290.
- (161) Olivier, A.; Meyer, F.; Raquez, J.-M.; Damman, P.; Dubois, P. Surface-Initiated Controlled Polymerization as a Convenient Method for Designing Functional Polymer Brushes: From Self-Assembled Monolayers to Patterned Surfaces. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (1), 157–181.
- (162) Chen, T.; Amin, I.; Jordan, R. Patterned Polymer Brushes. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (8), 3280.
- (163) Hizal, G.; Yağci, Y.; Schnabel, W. N-Alkoxy Pyridinium Ion Terminated Polytetrahydrofurans. Synthesis and Their Use in Photoinitiated Block Copolymerization. *Polymer* **1994**, *35* (20), 4443–4448.
- (164) Dyer, D. J. Photoinitiated Synthesis of Grafted Polymers. In *Surface-Initiated Polymerization I*; Jordan, R., Ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2006; Vol. 197, pp 47–65.



**Chapitre 2 : Synthèse et études d'alcoxyamines AQ-TMIO**

<b>I Synthèse d'alcoxyamines de type AQ-TMIO.....</b>	<b>83</b>
I.A Voie de synthèse proposée pour le nitroxyde AQ-TMIO .....	83
I.B Préparation des alcoxyamines dérivées du nitroxyde AQ-TMIO.....	94
<b>II Caractérisation des alcoxyamines .....</b>	<b>96</b>
II.A Études photo-physiques des alcoxyamines issues d'AQ-TMIO .....	96
II.B Études de la dissociation des alcoxyamines dérivées d'AQ-TMIO .....	100
II.B.1 RPE, technique de choix : principes et conditions.....	100
II.B.1 Calculs de l'énergie de dissociation de liaison .....	101
II.B.2 Études de la photodissociation des alcoxyamines dérivées d'AQ-TMIO .....	103
II.B.3 Études de dissociation des alcoxyamines synthétisées .....	106
II.B.4 Effet radical persistant .....	109
II.B.5 Etude de stabilité du nitroxyde seul .....	110
II.B.6 Mise en évidence d'une décomposition sous irradiation intermittente .....	111
<b>III Stabilité en présence de donneurs d'hydrogène .....</b>	<b>113</b>
III.A Stabilité du nitroxyde AQ-TMIO .....	113
III.B Système bi-composant .....	118
III.B.1 Principe .....	118
III.B.2 Études.....	119
<b>IV Tests de photopolymérisation.....</b>	<b>125</b>
<b>V Bibliographie .....</b>	<b>128</b>

Le deuxième chapitre de cette thèse concerne la famille des alcoxyamines TMIO comportant le chromophore anthraquinone. La première partie portera sur les voies de synthèse afin d'obtenir cette famille de molécules. La deuxième partie montrera les études réalisées pour observer le comportement de ces alcoxyamines sous irradiation lumineuse. Nous étudierons la stabilité du nitroxyde en présence de donneurs d'hydrogène dans la troisième partie. Enfin, nous présenterons les résultats de tests de photopolymérisation qui ont été réalisés en présence d'alcoxyamine photosensible préalablement synthétisé.



## I Synthèse d'alcoxyamines de type AQ-TMIO

### I.A Voie de synthèse proposée pour le nitroxyde AQ-TMIO

Pour obtenir le motif anthraquinone dans lequel est incluse la structure du nitroxyde TMIO (AQ-TMIO), une synthèse en 8 étapes représentées ci-dessous (Schéma II-1) a été développée. Chaque étape sera détaillée dans la partie suivante. L'étape limitante de cette voie de synthèse est la tétraméthylation du *N*-benzylphthalimide **1** dans les conditions d'une réaction de Grignard, qui dans le meilleur des cas, n'atteint que 25% de rendement.

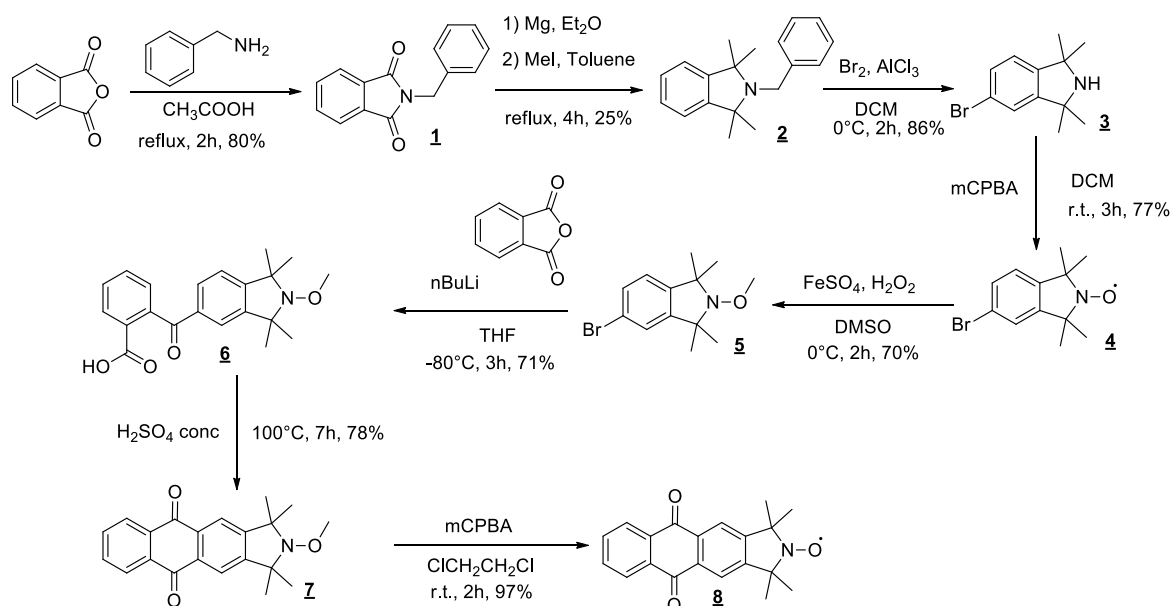


Schéma II-1 : Synthèse du nitroxyde AQ-TMIO

### Synthèse d'AQ-TMIO

Le *N*-benzylphthalimide **1** est synthétisé par condensation de l'anhydride phthalique avec de la benzylamine dans l'acide acétique à reflux selon une adaptation de la méthode de Sajid *et al*<sup>1</sup>. Le composé **1** est obtenu avec un rendement après purification de 80% (Schéma II-2).

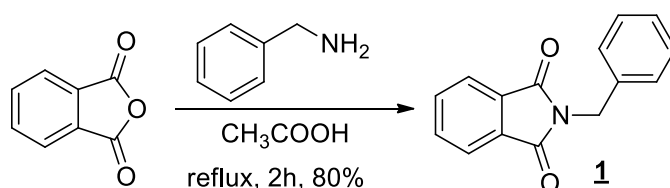


Schéma II-2 : Synthèse de la *N*-benzylphthalimide **1**

En accord avec les données de la littérature<sup>2</sup>, le spectre RMN <sup>1</sup>H du produit de la réaction après purification sur gel de silice montre le signal caractéristique des deux atomes d'hydrogène en  $\alpha$  de l'atome d'azote indiquant la condensation entre l'anhydride phthalique et la benzylamine (Figure II-1).

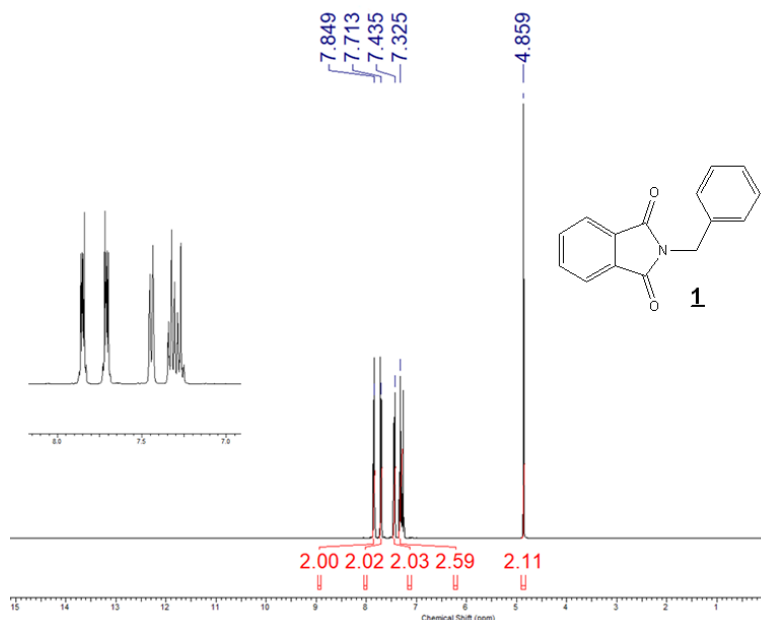


Figure II-1: Spectre RMN <sup>1</sup>H du N-benzylphthalimide **1**

La tétraméthylation du *N*-benzylphthalimide **1** par une réaction de Grignard qui donne l'isoindoline **2** est l'étape limitante de cette voie de synthèse avec un rendement de 25% (Schéma II-3). Cette synthèse s'inspire de la méthode développée par Griffiths *et al*<sup>3</sup> : l'iodure de méthylmagnésium en solution dans l'éther (solution commerciale) est tout d'abord concentré. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à 60°C et une solution de *N*-benzylphthalimide **1** dans le toluène y est additionnée en goutte à goutte. Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel est chauffé progressivement à 110°C puis maintenu à cette température pendant 4h.

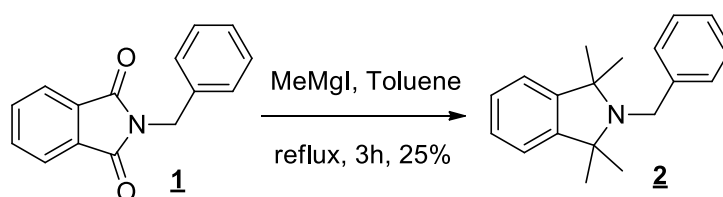


Schéma II- 3 : Tétraméthylation par réaction de Grignard



Il apparaît que la distillation de l'éther pour concentrer le réactif de Grignard doit être soigneusement effectuée via un dispositif de type Dean-Stark car de faibles rendements peuvent résulter. En particulier, elle doit avoir lieu avant l'addition du phthalimide. En effet, l'éther crée une cage autour de l'organomagnésien, le rendant moins réactif. Un plan d'expérience a par ailleurs permis d'améliorer son rendement (Tableau II-1).

Expériences	Temps (h)	Ordre d'addition	T. d'addition (°C)	T. de réaction (°C)	Solvant	eq. MeMgl	Rendement (%)
1	4	<u>1</u> sur MeMgl <sup>A</sup>	60	110	toluène	6	9
2	3	<u>1</u> sur MeMgl <sup>B</sup>	60	140	toluène	6	25
3	20	<u>1</u> sur MeMgl <sup>B</sup>	80	140	toluène	6	18.5
4	20	MeMgl <sup>B</sup> sur <u>1</u>	RT	140	toluène	6	14

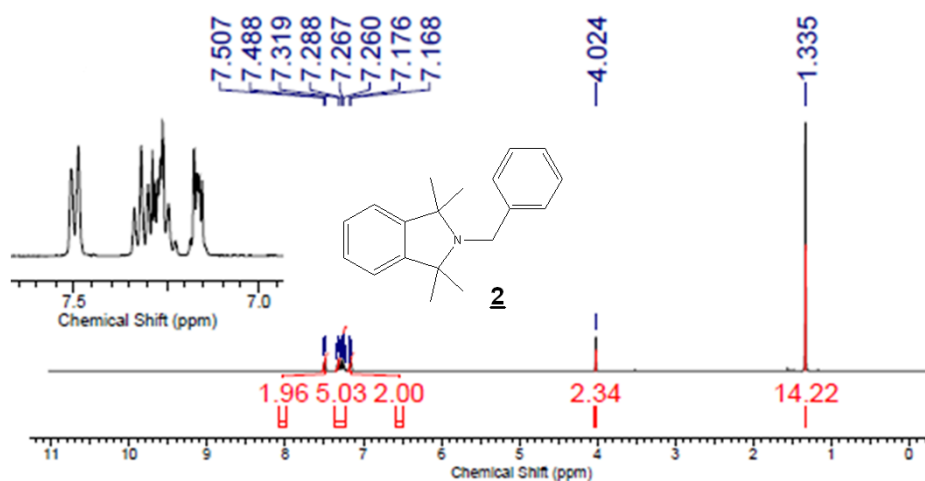
<sup>A</sup> L'éther a été distillé après addition du composé 1.

<sup>B</sup> Le MeMgl a été concentré par distillation avant d'être utilisé.

**Tableau II-1: Optimisation des conditions expérimentales pour la synthèse de 2**

Les meilleures conditions trouvées ont donc été de concentrer soigneusement la solution d'iodure de méthylmagnésium, de le diluer dans du toluène puis d'amener la solution à 65°C et d'y ajouter en goutte à goutte une solution de *N*-benzylphthalimide 1 (entrée 2 du tableau II-1).

Comme déjà reporté dans la littérature<sup>3</sup>, le spectre RMN <sup>1</sup>H du composé 2 isolé par chromatographie sur gel de silice nous permet d'observer le signal caractéristique à 4.02 ppm intégrant pour deux atomes d'hydrogène du groupe méthyle en  $\alpha$  de l'atome d'azote. De même, l'apparition du pic à 1.34 ppm correspond bien aux groupements méthyle de l'isoindoline 2 formée pendant la réaction (Figure II-2).



**Figure II-2 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'isoindoline 2**

Inspirée par la méthode de Micallef *et al*<sup>4</sup>, la réaction du dibrome sur l'isoindoline **2** catalysée par un acide de Lewis pendant 2h à 0°C dans le dichlorométhane conduit à la monobromation du cycle benzénique mais aussi à la déprotection de l'amine secondaire **3** (Schéma II-4). Après traitement, l'isoindoline **3** est obtenue avec un rendement de 87%.

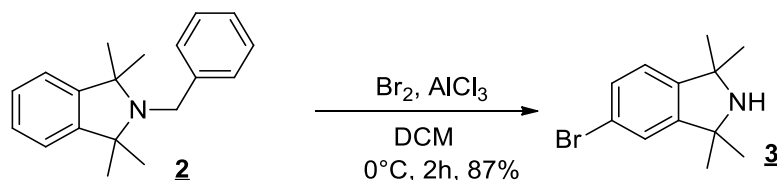


Schéma II-4 : Bromation de l'isoindoline **2**

Comme indiqué dans la littérature<sup>5</sup>, la disparition du pic relatif aux atomes d'hydrogène du méthylène, l'apparition d'un singulet à 1.79 ppm et la présence de signaux intégrant pour seulement 3 atomes d'hydrogène aromatiques, nous indiquent l'obtention d'une amine secondaire et la bromation du cycle benzénique (Figure II-3).

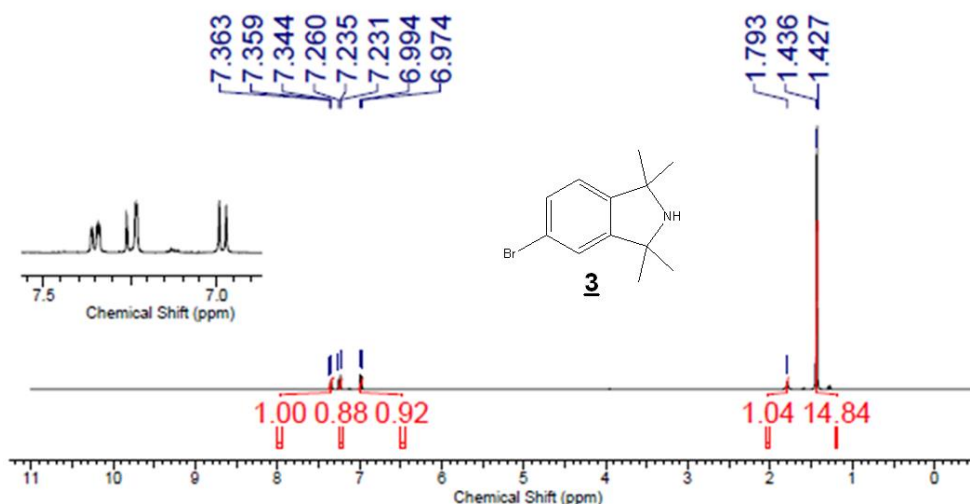


Figure II-3 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'amine secondaire **3**

L'isoindoline **3** est ensuite oxydée par le *m*-CPBA en nitroxyde **4** (Schéma II-5). Cette synthèse s'effectue en additionnant le *m*-CPBA sur une solution refroidie à 0°C d'isoindoline **3** dans le dichlorométhane d'après la méthode de Morris *et al*<sup>6</sup>. Après traitement, le nitroxyde **4** est obtenu avec un rendement de 77%.

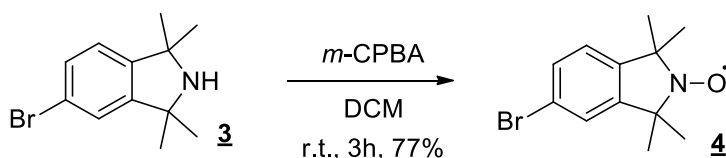


Schéma II-5 : N-oxydation de l'isoindoline **3**

Il est nécessaire pour la suite de la synthèse de protéger la fonction nitroxyde. Elle s'effectue selon la méthode décrite par Bottle<sup>7</sup>, qui consiste à générer un radical méthyle par une réaction de Fenton en présence du nitroxyde **4** (Schéma II-6). Du peroxyde d'hydrogène est ajouté progressivement à une solution de sulfate de fer heptahydrate et de nitroxyde **4** dans le DMSO (dégazé) refroidi à 0°C. Le mélange est agité à 0°C pendant 2h et la méthoxyamine **5** est obtenue avec un rendement de 70%.

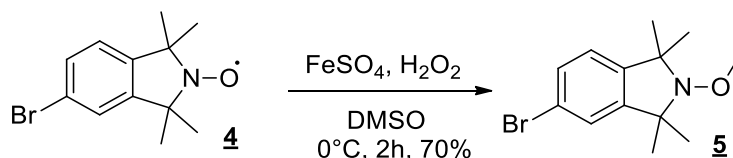


Schéma II-6 : Protection de la fonction aminoxyle

Comme nous l'avons décrit au chapitre précédent les nitroxydes sont de bons pièges de radicaux libres carbonés. Dans ces conditions, le peroxyde d'hydrogène réagit avec le fer(II) pour former un radical hydroxyle<sup>8</sup>. Ce radical réagit ensuite sur le DMSO et mène à la formation d'un radical méthyle qui est piégé par le nitroxyde (Schéma II-7).

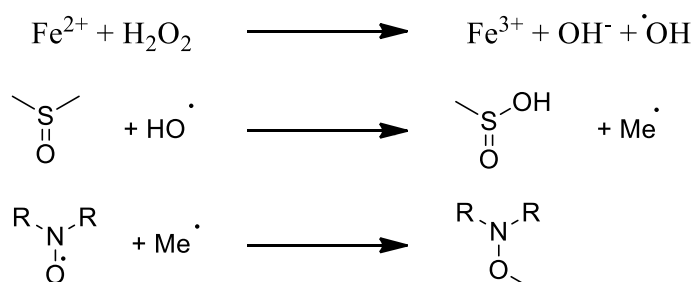


Schéma II-7 : Mécanisme proposé pour la formation de la fonction méthoxyamine dans des conditions de Fenton<sup>8</sup>

Comme déjà reporté dans la littérature<sup>7</sup>, la superposition des spectres RMN <sup>1</sup>H de l'amine secondaire **3** et de la fonction aminoxyle protégée **5** montre l'apparition du pic du groupement méthoxy à 3.79 ppm (Figure II-4).

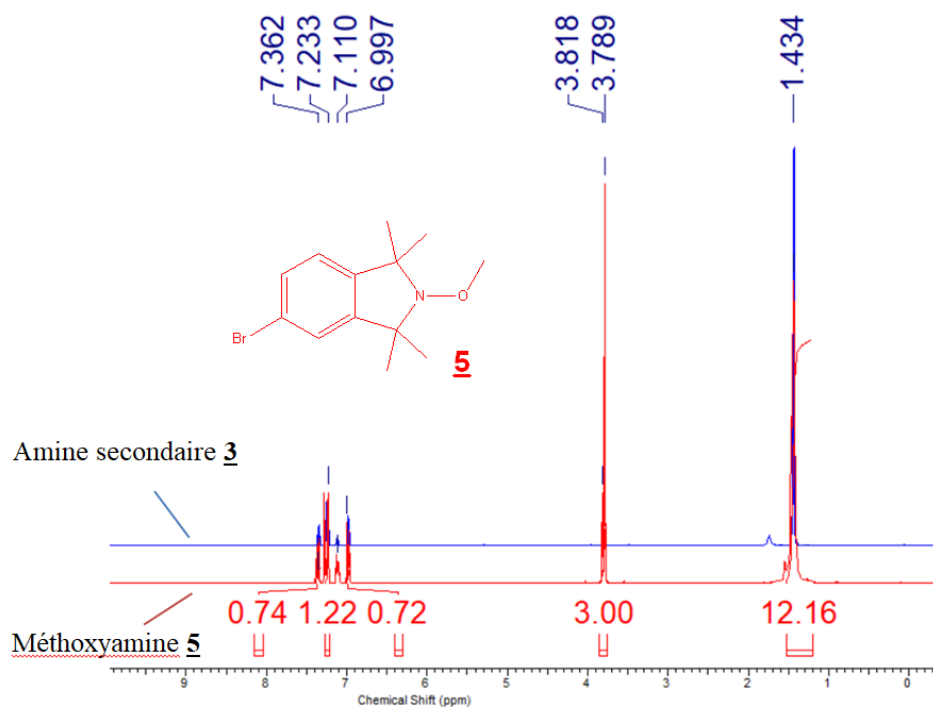


Figure II-4 : Superposition des spectres RMN 1H de l'amine secondaire (-) et de la méthoxyamine (-)

L'échange lithium-halogène suivi d'une réaction de désactivation par l'anhydride phtalique permet la formation d'un chromophore de type benzophénone **6** qui est substitué par une fonction carboxyle. Selon la méthode de Parham<sup>9</sup>, l'échange de l'halogène par le lithium se fait par addition de *n*-butyl lithium à une solution de l'isoindoline bromée **5** refroidie à -80°C dans du THF anhydre et sous atmosphère inerte. Après agitation de 15 min, le composé lithié est ensuite désactivé par ajout du milieu réactionnel sur une solution d'anhydride phtalique dans du THF anhydre. Le mélange réactionnel est lentement ramené à température ambiante et après traitement, l'alcoxyamine **6** est obtenue avec un rendement de 71% (Schéma II-8).

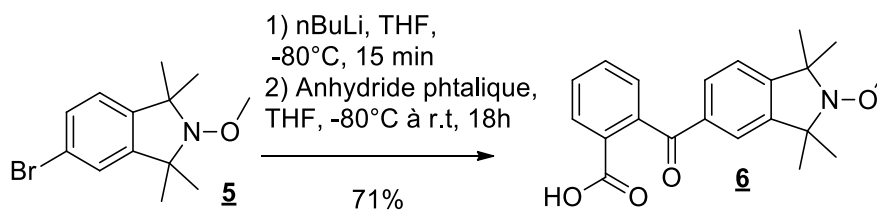


Schéma II-8 : Synthèse du composé **6**

La superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'isoindoline bromée **5** et de l'alcoxyamine **6** (Figure II-5) montre l'apparition de pics d'atomes d'hydrogène portés par un cycle aromatique suite au greffage d'un noyau aromatique lié à la réaction de désactivation par l'anhydride phtalique. Par ailleurs, en plus des pics des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques, il y a apparition du signal à 8.09 ppm qui intègre pour l'atome d'hydrogène de la fonction carboxylique.

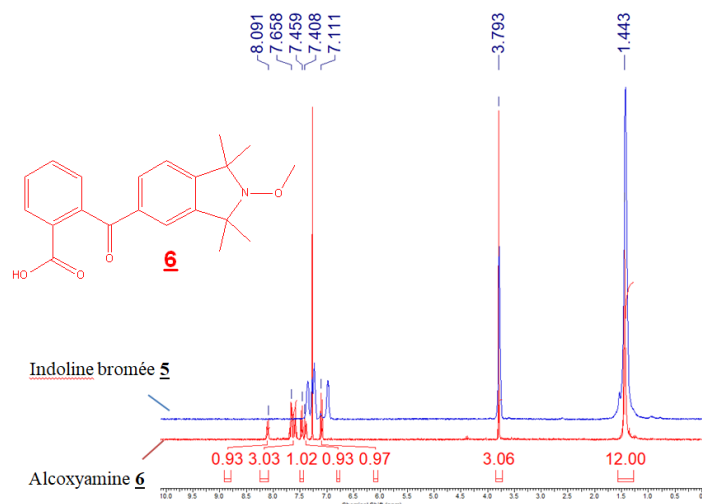


Figure II-5 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'indoline bromée **5** (-) et de l'alcoxyamine de type benzophénone **6** (-)

La formation du motif benzophénone dans l'alcoxyamine **6** est bien confirmée par le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  dans lequel apparaît des pics caractéristiques correspondants aux carbones de la fonction carbonyle de la benzophénone (196.85 ppm) et de la fonction carboxyle (169.73 ppm) (Figure II-6).

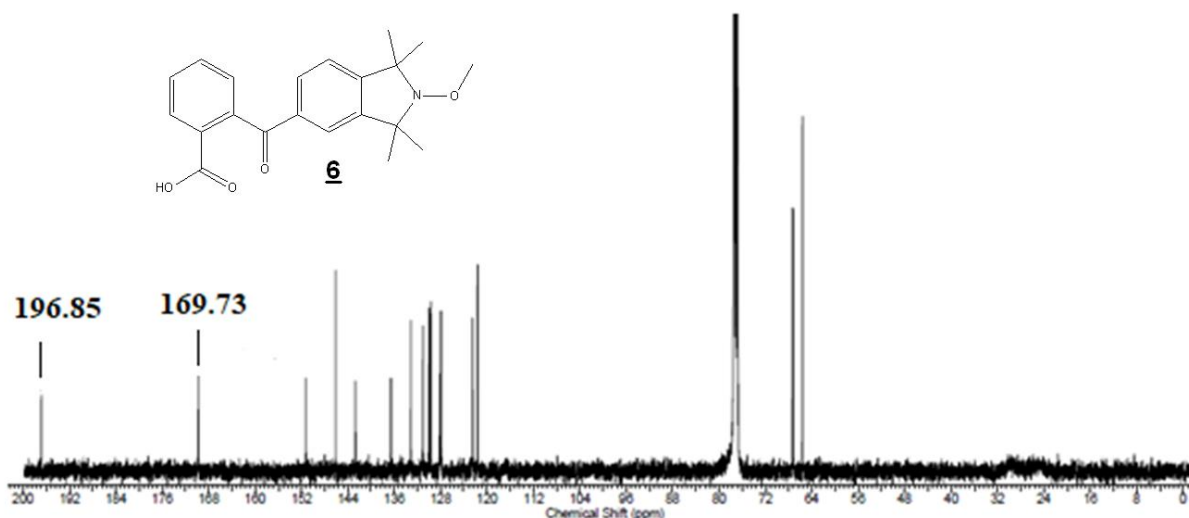
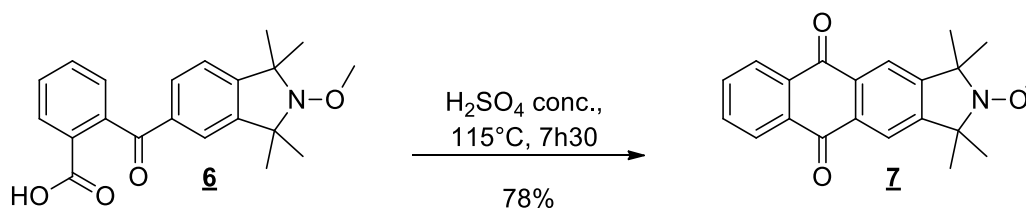


Figure II-6 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de l'alcoxyamine **6**

Inspirée de la méthode de Fieser<sup>10</sup>, la cyclisation de l'acide 2-(2-méthoxy-1,1,3,3-tétraméthylisoindoline-5-carbonyl)benzoïque **6** en présence d'acide sulfurique concentré avec perte d'une molécule d'eau conduit à l'alcoxyamine **7** où la structure du TMIO est incluse dans un motif anthraquinone. Une solution d'alcoxyamine **6** dans de l'acide sulfurique concentré est chauffée à 115°C. Après 7h30 de réaction et après traitement, l'alcoxyamine **7** est obtenue avec un rendement de 78% (Schéma II-9).



**Schéma II-9 : Cyclisation de **6** pour obtenir l'alcoxyamine **7** portant le chromophore anthraquinone**

Cette réaction étant très sensible à la présence d'impuretés, il est nécessaire de s'assurer de la pureté du réactif de départ **6**, avant la réaction de cyclisation, par RMN et par HPLC analytique (>99% de pureté).

Afin d'optimiser les conditions de réaction, nous avons fait varier la température et le temps de réaction (Tableau II-2).

Expériences	Température (°C)	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
1	90	5	
2	100	5	
3	110	4	19
4	110	5	25
5	115	6h30	67
6	115	7h	72
7	115	7h30	78

**Tableau II-2 : Influence de la température et du temps de réaction sur le rendement de cyclisation**

L'analyse des données du tableau II-2 montre que les conditions expérimentales sont améliorées lorsque le milieu est chauffé à plus haute température pendant plus longtemps. Cependant, un chauffage prolongé et/ou un chauffage à des températures plus élevées induit une décomposition de la fonction acide par décarboxylation.

En accord avec la littérature, après cyclisation, le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre une diminution du nombre de pics par rapport au spectre du composé portant le groupement benzophénone substitué avec une fonction carboxylée puisque le chromophore anthraquinone est symétrique (Figure II-7).

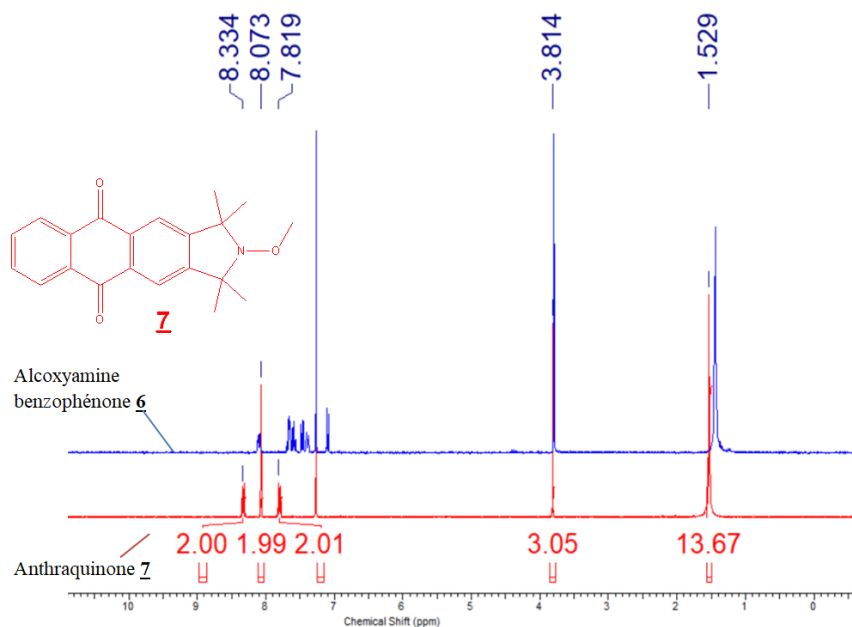


Figure II-7 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la forme benzophénone-TMIO **6** (-) et de la forme anthraquinone-TMIO **7** (-), toutes les deux protégées par un groupement méthyl

Des cristaux de l'alcoxyamine **7** ont pu être obtenus de cette réaction après purification et recristallisation, permettant ainsi une analyse DRX qui confirme que le chromophore anthraquinone a une structure plane (Figure II-8). Le groupement aminoxyle adopte une géométrie pyramidale trigonale.

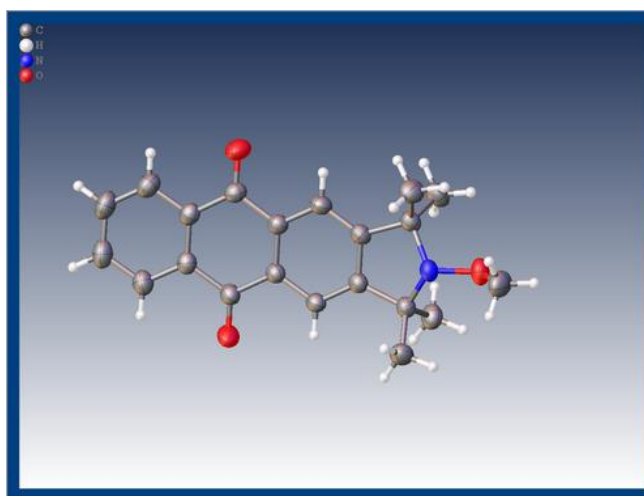


Figure II-8 : Structure DRX de l'alcoxyamine **7**

La déprotection de la méthoxyamine **7** par le *m*-CPBA dans le dichlorométhane conduit au nitroxyde d'intérêt **8**. L'oxydant *m*-CPBA est ajouté en petites portions à une solution d'alcoxyamine **7** dans le dichlorométhane à température ambiante avec un rendement de 97% (Schéma II-10).

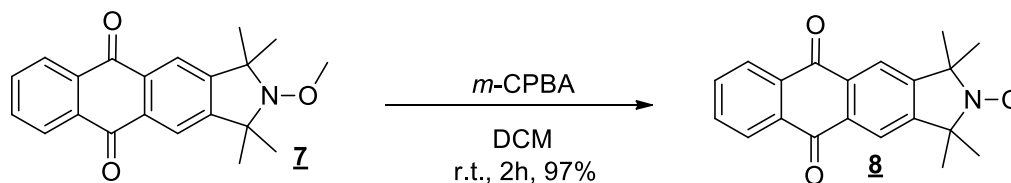


Schéma II-10 : Déprotection de la fonction aminoxyle

Le mécanisme assez complexe de cette réaction serait le suivant<sup>7</sup>: le doublet non-liant de l'atome d'azote attaque le peroxyde pour former une espèce intermédiaire qui se réarrange (réarrangement de type Cope) en hydroxylamine en éliminant une molécule de formaldéhyde. L'hydroxylamine formée peut s'oxyder en présence d'oxydant et ainsi conduire au nitroxyde attendu (Schéma II-11).

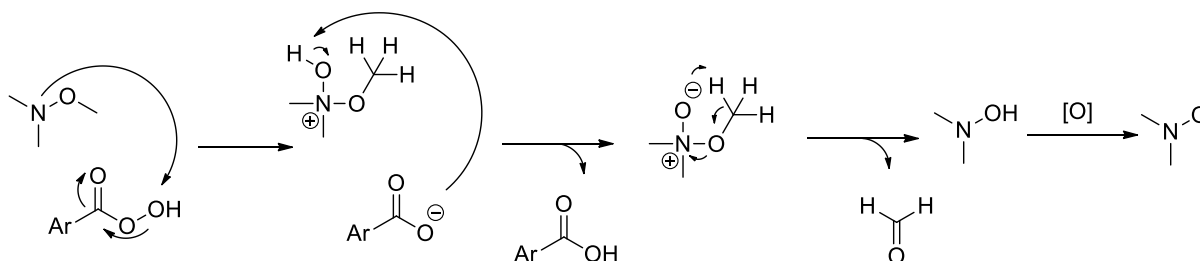


Schéma II-11 : Mécanisme de déprotection d'une méthoxyamine en présence de *m*-CPBA<sup>7</sup>

Des cristaux du nitroxyde **8** ont également été obtenus après purification et recristallisation dans l'éthanol. La structure obtenue par DRX, montre à nouveau la structure plane du chromophore comme attendu et un cycle à 5 chaînons qui présente une forme enveloppe au niveau de l'atome d'azote (Figure II-9).



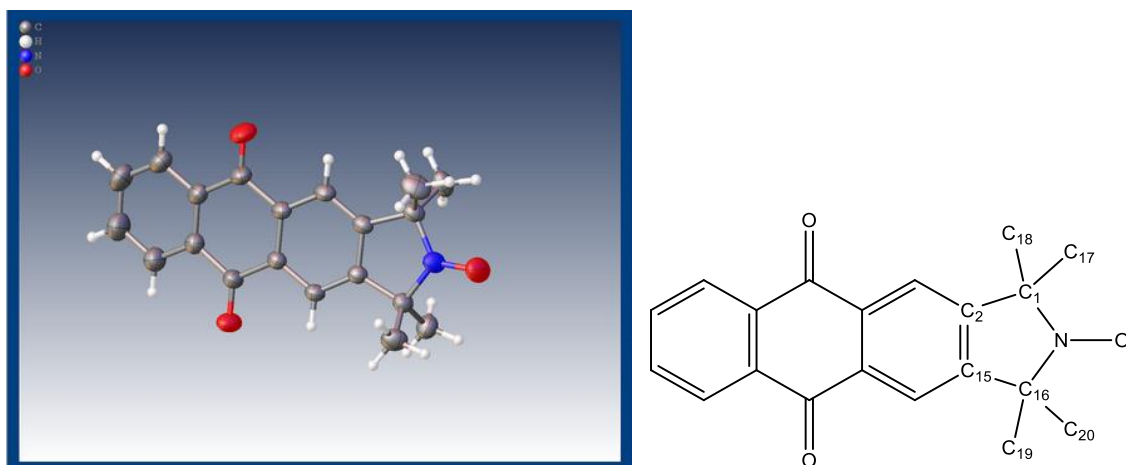


Figure II-9 : Structure DRX du nitroxyde AQ-TMIO **8** et numérotation des carbones du cycle à 5 chaînons du nitroxyde **8**

Tous les angles du cycle à 5 chaînons du nitroxyde AQ-TMIO sont plus grands que ceux de l'alcoxyamine **7** (Tableau II-3) indiquant que la fonction aminoxyle adopte une conformation bien plus plane que l'alcoxyamine correspondante **7**. Les valeurs de ces angles sont en accord avec ceux observés pour d'autres homologues du TMIO<sup>11</sup>.

Angles (°)	Alcoxyamine <b>7</b>	Nitroxyde <b>8</b>
ONC <sub>1</sub>	110.95	122.12
ONC <sub>16</sub>	110.17	121.61
C <sub>1</sub> NC <sub>16</sub>	110.81	116.2
NC <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	99.00	99.95
NC <sub>16</sub> C <sub>15</sub>	99.13	99.88
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>15</sub>	110.77	115.50
C <sub>2</sub> C <sub>15</sub> C <sub>16</sub>	110.47	111.95
C <sub>17</sub> C <sub>1</sub> C <sub>18</sub>	109.34	110.77
C <sub>19</sub> C <sub>16</sub> C <sub>20</sub>	110.24	111.38

Tableau II-3 : Valeurs des angles entre les liaisons du cycle à 5 chaînons de l'alcoxyamine **7** et du nitroxyde **8**

Un spectre RPE de ce nitroxyde en solution à  $1.0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le *tert*-butylbenzène montre un signal composé de 3 raies lié au couplage de l'électron célibataire avec l'atome d'azote ( $a_N = 1.4$  mT) caractéristique des nitroxydes de la famille des TMIO (Figure II-10 a)). Lorsque la solution est dégazée par barbotage d'argon, les raies du signal RPE s'affinent et laissent apparaître un couplage de l'électron avec les carbones 13 en  $\alpha$  de la fonction aminoxyle ( $a_{13C} = 0.62$  mT) (Figure II-10 b)).

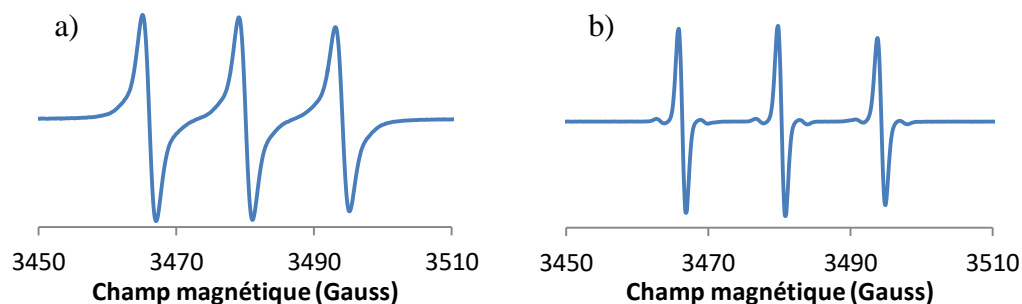


Figure II-10 : Spectres RPE du nitroxyde anthraquinone-TMIO **8** (a) en présence et (b) en absence d'oxygène

Un spectre IR (Figure II-11) permet aussi de caractériser la présence du chromophore anthraquinone par l'observation de la bande d'absorption caractéristique des fonctions carbonyles ( $1674\text{ cm}^{-1}$ ).

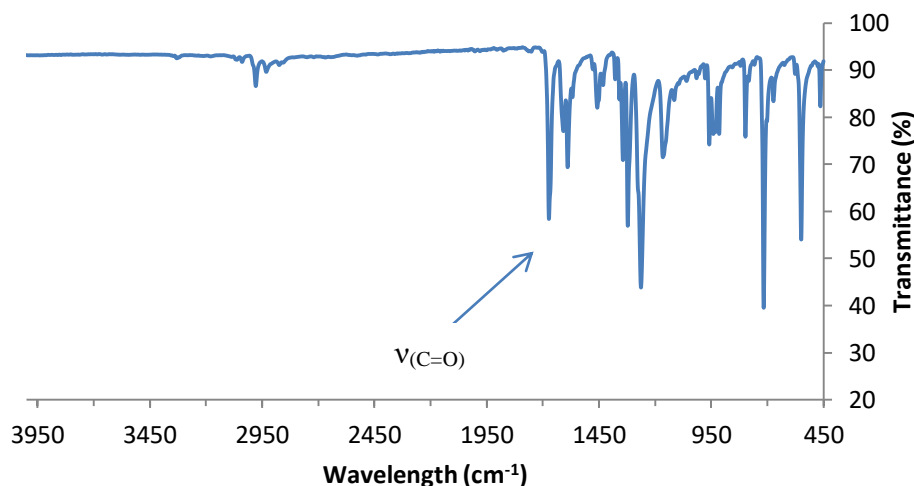


Figure II-11 : Spectre IR du nitroxyde AQ-TMIO **8**

### I.B Préparation des alcoxyamines dérivées du nitroxyde AQ-TMIO

Une fois le nitroxyde AQ-TMIO **8** préparé, il est aisé de préparer une série d'alcoxyamines puisqu'il suffit de choisir un groupement alkyle déterminé qui sera introduit via une réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA) à partir des bromures d'alkyle correspondants. Pour cette réaction conduite sous atmosphère inerte, le bromure d'alkyle est ajouté à une solution (THF ou  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), de PMDETA, de cuivre, de cuivre(I) ( $\text{CuBr}$ ) et du nitroxyde AQ-TMIO. Ces radicaux alkyles formés à partir des bromures correspondants sont piégés par le nitroxyde. Ainsi, partant du 1-bromoéthylbenzène, du benzylbromide, de l'acide 2-bromopropanoïque et du 2-bromopropanenitrile, nous obtenons respectivement les alcoxyamines de type styrénique **9a**, benzylique **9b**, acide propionique **9d**

et propanenitrile **9e** (Schéma II-12). Les rendements sont respectivement de 93%, 43%, 41% et 38%.

Il n'est pas possible d'utiliser ce type de réaction pour obtenir l'alcoxyamine **9c** avec un fragment de type hexyle à partir du bromure d'hexyle. La préparation de **9c** se fait donc via une autre méthode développée par Curran<sup>12</sup>. L'utilisation d'un organolithien (ici, le *n*-hexyl lithium) additionné à froid (-78°C) à une solution de nitroxyde AQ-TMIO dans le THF anhydre permet l'obtention de l'alcoxyamine correspondante **9c** après agitation à température ambiante pendant 18h et avec cependant un rendement de 13% après traitement (Schéma II-12).

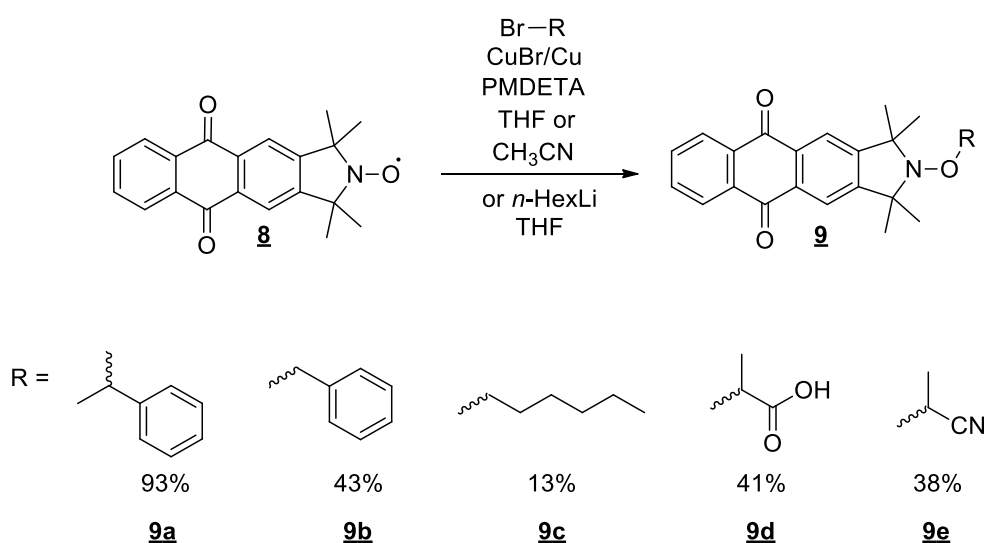


Schéma II-12 : Synthèse des alcoxyamine **9a-e**

Comme mentionné dans le premier chapitre, ces fragments ont été choisis pour pouvoir étudier les alcoxyamines correspondantes afin d'apprécier le comportement de la macro-alcoxyamine dans un contexte de photopolymérisation avec des monomères courants : AQ-TMIO-Sty **9a** pour la polymérisation de styrène, AQ-TMIO-Hex **9c** de l'éthylène, AQ-TMIO-PropAc **9d** de l'acide méthacrylique et AQ-TMIO-Nitrile **9e** pour l'acrylonitrile. L'alcoxyamine **9b** a été synthétisée pour étudier l'effet de la stabilisation du radical correspondant sur l'homolyse de l'alcoxyamine.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H (Figure II-12) confirment l'obtention des alcoxyamines correspondantes **9a-e**. Les atomes d'hydrogène du cycle aromatique du fragment styrénique sont observables à 7.37 ppm et ceux du fragment benzylique à 7.40 ppm. De même, l' ou les atome(s) d'hydrogène géminale(s) à l'atome d'oxygène de la fonction aminoxyle de chacun

des fragments peut(vent) être observé(s) (**9a** à 4.87 ppm, **9b** à 4.98 ppm, **9c** à 3.94 ppm, **9d** à 4.62 ppm et **9e** à 4.42 ppm). Nous pouvons également remarquer les pics correspondants aux groupements méthyle des différents fragments qui en comportent un (**9a** à 1.72 ppm, **9d** à 1.76 ppm et **9e** à 1.78 ppm).

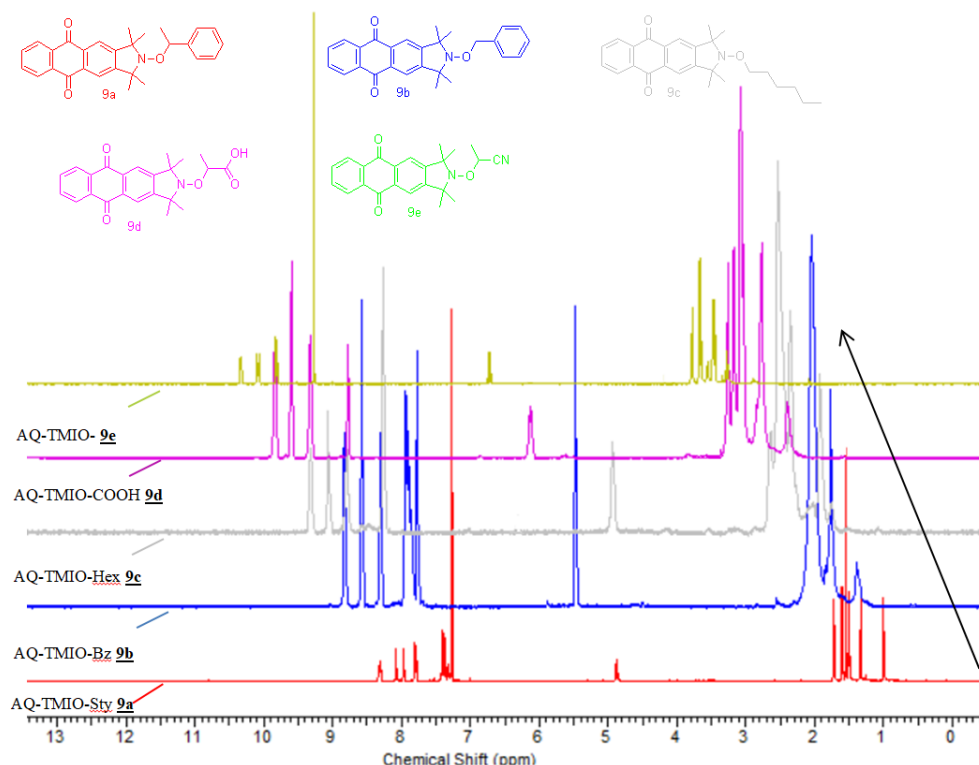


Figure II-12 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des alcoxyamines **9a-9e**

## II Caractérisation des alcoxyamines

### II.A Études photo-physiques des alcoxyamines issues d'AQ-TMIO

Les spectres d'absorption (UV-Visible) du nitroxyde AQ-TMIO et des alcoxyamines correspondantes ont été mesurées pour étudier l'influence de la structure TMIO (et des alcoxyamines correspondantes) quand celle-ci est incorporée dans la structure du chromophore par rapport aux propriétés de l'anthraquinone seule. Ces spectres d'absorption UV-visible sont par ailleurs utiles pour adapter au mieux les longueurs d'onde d'irradiation pour dissocier les alcoxyamines de façon photo-chimique.

Aucune déviation solvatochromique significative n'a été observée pour le nitroxyde AQ-TMIO **8** en solvant polaire ou apolaire. Les valeurs de maxima d'absorbance et le coefficient d'extinction molaire sont semblables à celles obtenues pour l'antraquinone (Figure II-13).

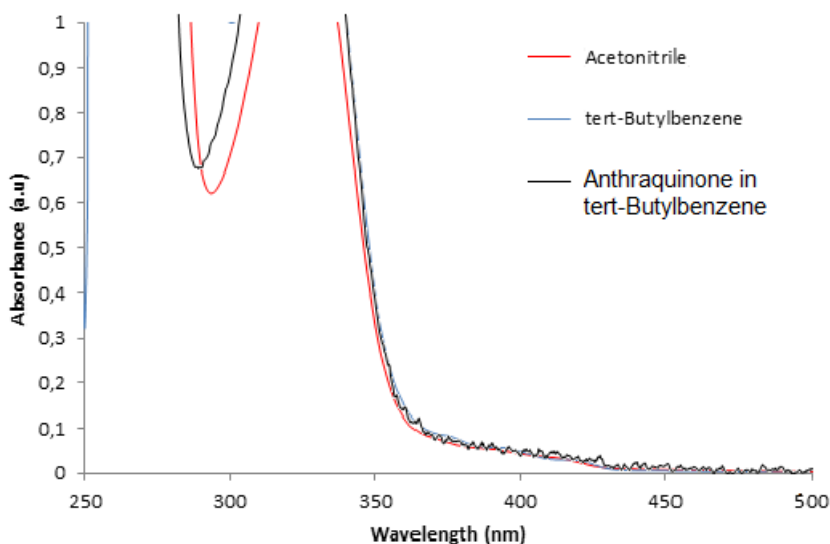


Figure II-13 : Spectres d'absorption UV-visible de l'antraquinone et du nitroxyde AQ-TMIO en solvant polaire ou apolaire ( $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Il semble donc qu'il n'y ait pas d'incidence sur les propriétés d'absorption en UV/Visible lorsque le motif isoindoline est accolé au chromophore antraquinone. Par la suite, nous étudierons l'influence de la présence des fragments alkyles des alcoxyamines sur leurs propriétés d'absorption par rapport à celle du nitroxyde seul. Pour cela, nous avons mesuré l'absorbance UV des alcoxyamines **9a-e** (Figure II-14).

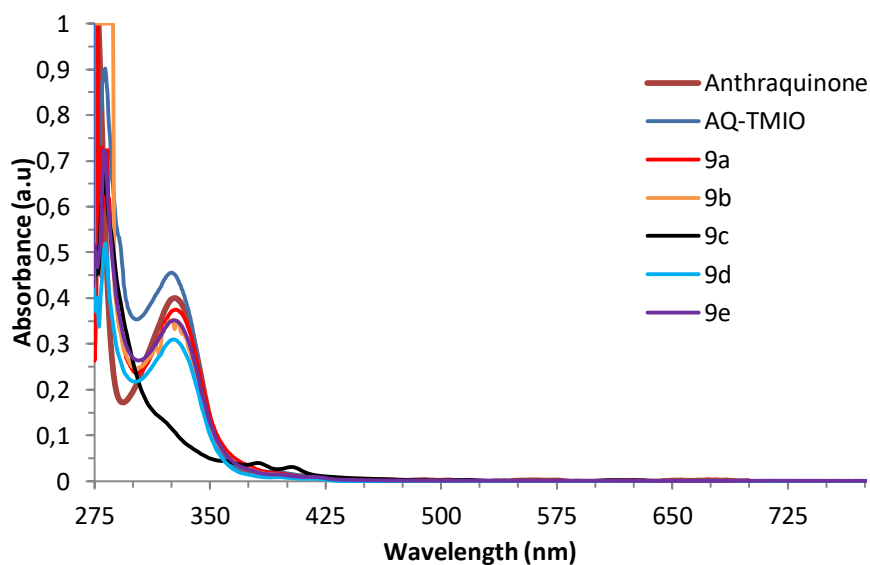


Figure II-14 : Spectres d'absorption UV-visible de l'antraquinone, du nitroxyde AQ-TMIO et de ses alcoxyamines correspondantes ( $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )

En observant les signaux, autour des 360 nm, les propriétés d'absorption des alcoxyamines anthraquinone sont proches de celles du chromophore parent et de celles du nitroxyde seul (Figure II-15). Cependant, le comportement de l'alcoxyamine **9c** est légèrement différent des autres alcoxyamines. Nous observons ainsi l'allure différente du spectre d'absorption de **9c**.

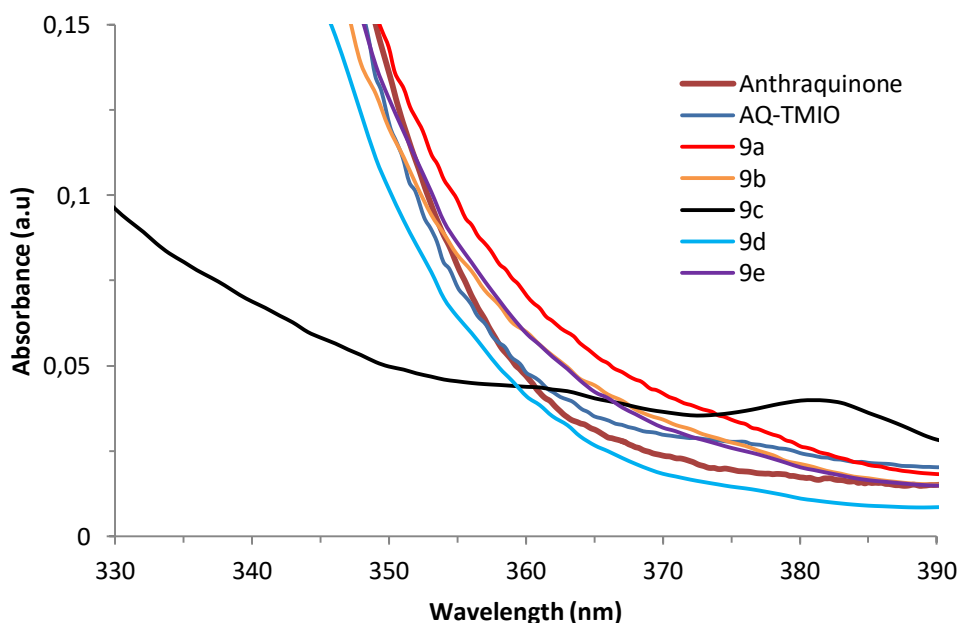


Figure II-15 : Zoom autour de 360nm sur les spectres d'absorption UV-visible de l'antraquinone, du nitroxyde AQ-TMIO et de ses alcoxyamines correspondantes ( $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )

L'étude UV-Visible des différentes alcoxyamines a été réalisée et leurs coefficients d'extinction molaire à 360 nm ont été répertoriés dans le tableau II-4. En effet, l'absorbance permet d'accéder au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  à l'aide de la formule de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon lc$$

(A = absorbance à une longueur d'onde donnée,

$\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde,

l = largeur de la cuve, c = concentration du photoamorceur dans la solution)

Puisque les spectres UV des différentes alcoxyamines sont comparables, leurs valeurs de coefficient d'extinction molaire devraient être de même grandeur. Les coefficients d'extinction molaires ont été mesurés pour une concentration de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le *tert*-butylbenzène et sont reportés dans le tableau II-4. La longueur d'onde de mesures de ces coefficients a été choisie à 360 nm car la source de lumière utilisée par la suite pour effectuer les polymérisations présente un maximum d'intensité autour de 360 nm.

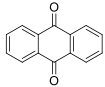

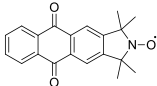
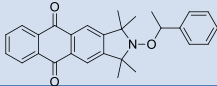
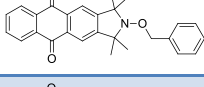
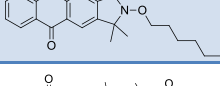
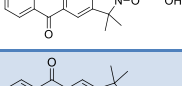
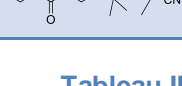
Composés	<i>tert</i> -Butylbenzène	
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
	360	575
	360	11
 <b><u>8</u></b>	360	587.07
 <b><u>9a</u></b>	360	933.89
 <b><u>9b</u></b>	360	755.67
 <b><u>9c</u></b>	360	584.82
 <b><u>9d</u></b>	360	591.31
 <b><u>9e</u></b>	360	613.09

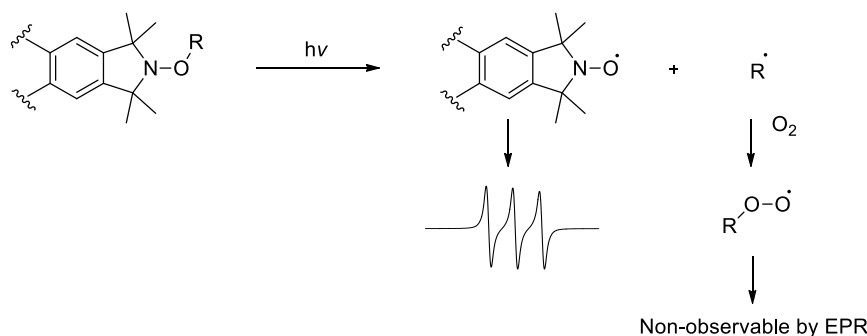
Tableau II-4: Coefficients d'extinction molaire du nitroxyde **8** et des alcoxyamines **9a-e**

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont homogènes entre elles et sont comparables à la valeur du coefficient de l'antraquinone.

## II.B Études de la dissociation des alcoxyamines dérivées d'AQ-TMIO

### II.B.1 RPE, technique de choix : principes et conditions

La photodissociation des alcoxyamines est étudiée par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Des échantillons d'alcoxyamines en solution préparés préalablement sont directement irradiés dans la cavité de l'appareil RPE. Cela permet de suivre la cinétique de la réaction d'homolyse de l'alcoxyamine. Ces études sont fondamentales pour comprendre les phénomènes et mécanismes photochimiques mis en jeu lors d'une photo-polymérisation en présence de ces composés photosensibles. Lors de l'irradiation de l'alcoxyamine, sont théoriquement formés le nitroxyde et un radical centré sur un atome de carbone correspondant. Afin d'éviter la réaction de combinaison retour entre le nitroxyde et le radical, l'expérience est réalisée en présence d'un piège à radicaux. Dans notre cas, nous les avons réalisés en présence de dioxygène. En effet, les radicaux alkyles réagissent très vite avec  $O_2$  pour donner des radicaux  $ROO\cdot$  ( $10^{-9}$  s) qui ne peuvent pas se recombiner avec le nitroxyde. La présence d'oxygène dans le solvant conduit donc à l'accumulation du nitroxyde dans la solution qui est suivi au cours du temps (Figure II-16).



**Figure II-16: Photodissociation d'alcoxyamine photosensible et comportement par RPE**

Pour rappel, un spectre RPE du nitroxyde TMIO est composé d'un signal de 3 raies du au couplage avec l'atome d'azote ( $a_N = 1.4$  mT) (Figure II-17). Un suivi cinétique de l'évolution du signal RPE d'une solution d'alcoxyamine sous irradiation nous permet alors d'obtenir après intégration des signaux, une courbe donnant l'évolution de la quantité de nitroxyde dans le milieu en fonction du temps d'irradiation.



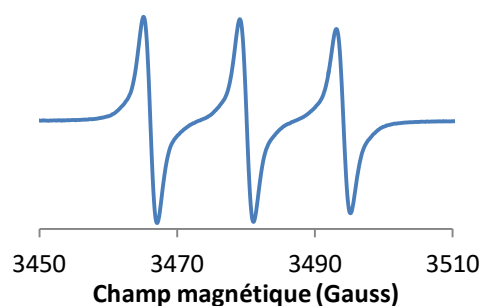


Figure II-17 : Spectre RPE d'AQ-TMIO [8](#)

Pour rappel, la valeur de l'intégration du signal RPE est proportionnelle à la quantité de nitroxyde présent en solution et donc à sa concentration pour un volume de solution utilisée constant. Afin de mesurer la quantité et donc la concentration du nitroxyde en solution, une calibration du signal RPE (intégration) est établie au préalable avec des solutions de concentration connues ( $10^{-6}$  à  $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ ) de TMIO. Ainsi, l'alcoxyamine est considérée comme homolysée dans sa totalité (100%) quand l'intégration du signal RPE correspond à l'intégration d'un signal RPE d'une solution de nitroxyde à  $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ .

## II.B.2 Calculs de l'énergie de dissociation de liaison

Pour les 6 mêmes fragments présentés précédemment, des expériences de dissociation par voie thermique ont été également réalisées par spectroscopies RPE. Ces expériences permettent d'obtenir indirectement l'énergie de dissociation de la liaison NO-C dans son état fondamental à partir de la mesure de la constante de dissociation  $k_d$  de chaque alcoxyamine synthétisée. Grâce à la loi d'Arrhénius, l'énergie d'activation est alors accessible par calcul :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

(k la constante de vitesse, A le facteur préexponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation  
R la constante des gaz parfaits et T la température)

De plus, le postulat de Hammond indique que pour deux états qui se succèdent dans un processus réactionnel et qui sont proches en structure seront proches en énergie et réciproquement. Ainsi, en calculant les énergies d'activation nécessaires à l'homolyse de chaque alcoxyamine, il nous est possible d'établir une corrélation entre l'énergie d'activation et les BDE à l'état fondamental afin de comparer le comportement de chaque alcoxyamine. Par RPE, nous avons suivi la cinétique de décomposition des alcoxyamines à hautes

températures. La modélisation de la courbe obtenue de dissociation nous permet d'accéder aux valeurs de la constante de vitesse, a fortiori de l'énergie d'activation et donc de la BDE.

Des valeurs de BDE ont été calculées dans la littérature. Notamment, il est possible de trouver aisément la valeur de la BDE de l'alcoxyamine TEMPO<sup>13</sup> styryle qui s'élève à 118.83 kJ.mol<sup>-1</sup> ou encore du TEMPO benzyle à 128.87 kcal.mol<sup>-1</sup>. Il est également possible de calculer la valeur de la BDE pour l'alcoxyamine TMIO styryle<sup>14</sup> et celle-ci s'élève à 116 kJ.mol<sup>-1</sup> (Tableau II-5).

Ces études thermiques montrent que les BDE de l'état fondamental des alcoxyamines AQ-TMIO-PropAc (BDE = 143.0 kJ.mol<sup>-1</sup>) et AQ-TMIO-Nitrile **9e** (BDE = 141.6 kJ.mol<sup>-1</sup>) sont nettement supérieures aux valeurs des alcoxyamines AQ-TMIO-Sty **9a** (BDE = 138.8 kJ.mol<sup>-1</sup>), (méth)acrylique<sup>15</sup> **ALC11** (BDE = 128.82 kJ.mol<sup>-1</sup>) et AQ-TMIO-Benzyl **9b** (BDE = 137.4 = kJ.mol<sup>-1</sup>) (Tableau II-5).

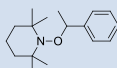
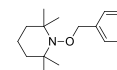
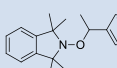
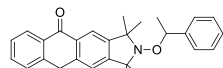
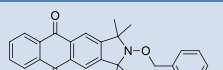
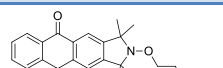
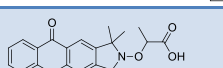
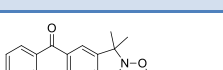
Composés	Énergie de dissociation de liaison (BDE) (kJ.mol <sup>-1</sup> )
 TEMPO-Sty	118.83
 TEMPO-Benzyl	128.87
 TMIO-Sty	116
 <b>9a</b>	138.8
 <b>9b</b>	137.4
 <b>9c</b>	-
 <b>9d</b>	143.0
 <b>9e</b>	141.6

Tableau II-5 : BDE des différentes alcoxyamines synthétisées **9a-9e**

La valeur de la BDE pour l'alcoxyamine AQ-TMIO-Hex **9c** n'a pas pu être mesurée, aucun signal RPE n'est observé du nitroxyde même dans le diphenyle éther à 220°C. Ceci indique une valeur de BDE largement supérieure aux précédentes.

### II.B.3 Études de la photodissociation des alcoxyamines dérivées d'AQ-TMIO

Nous avons utilisé 3 différentes sources de lumière pour étudier la photodécomposition des alcoxyamines sous irradiation : une source UV couvrant une large gamme allant de 250 à 450 nm, une source à de 360 nm (UVA) et une source de lumière visible dont la gamme s'étend de 375 à 700 nm. Les spectres d'émission de ces lampes sont présentés dans la figure II-18.

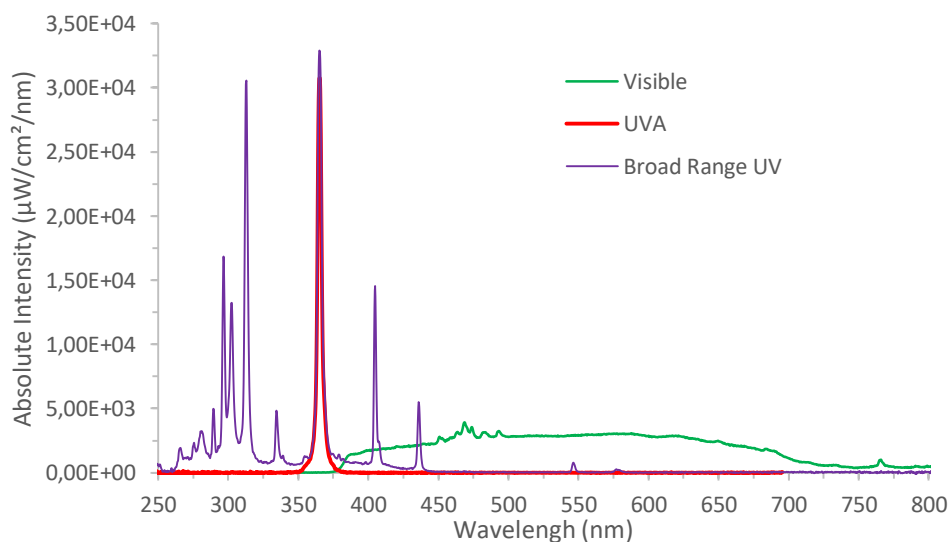
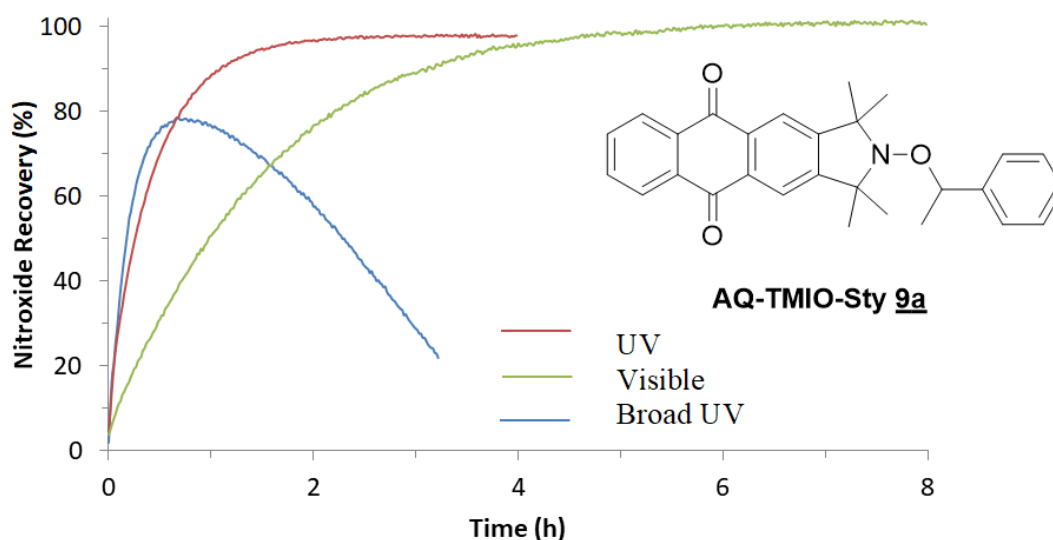


Figure II-18 : Spectres d'émission des sources utilisées (Visible, UVA et large gamme UV)

Toutes les études ont été réalisées dans le *tert*-butylbenzène dans des tubes de RMN standardisés à une concentration de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pour toutes les alcoxyamines synthétisées dérivées d'AQ-TMIO.

Dans le cas de l'alcoxyamine **9a**, nous observons que sous irradiation de la lampe à large gamme d'UV (Figure II-19), la quantité de nitroxyde atteint un maximum après 40 minutes et diminue ensuite dans le temps pour atteindre 28% après 3 heures d'irradiation lumineuse traduisant ainsi une instabilité du nitroxyde dans ces conditions.

Figure II-19 : Photo-dissociation de l'alcoxyamine AQ-TMIO-Sty 9a sous irradiation

Quand l'irradiation est centrée à 360 nm (UVA), la rupture homolytique de l'alcoxyamine photosensible est quantitative au bout de 90 minutes. La concentration du nitroxyde reste stable dans le temps. Fait remarquable, cette alcoxyamine s'homolyse aussi sous lumière visible et 100% de conversion sont obtenus après 5h. Le nitroxyde AQ-TMIO montre une remarquable stabilité sous lumière visible (Tableau II-6).

Expériences	Maximum atteint (%)	Au bout de :	Puis perte de
<b>UVA</b>	100	90 min	-
<b>UV large</b>	80	40 min	52% après 3h
<b>Visible</b>	100	5h	-

Tableau II-6 : Récapitulatif de la photodissociation de l'alcoxyamine 9a sous irradiation de différentes sources de lumière

Pour expliquer le comportement de l'alcoxyamine sous lumière UV à large gamme, nous pouvons supposer que les longueurs d'onde plus énergétiques (<300 nm) induisent des réactions secondaires. Une des réactions possibles est la réaction entre radicaux par transfert d'un atome d'hydrogène du radical alkyle à la fonction aminoxyle qui forme une hydroxylamine et un alcène (Schéma II-13 (R1)). Il peut aussi se produire une élimination non-radicalaire d'un alcène directement à partir de l'alcoxyamine (Schéma II-13 (R2)). Dans les deux cas, ces réactions secondaires conduisent à l'obtention d'une hydroxylamine<sup>16</sup>.

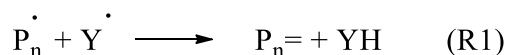
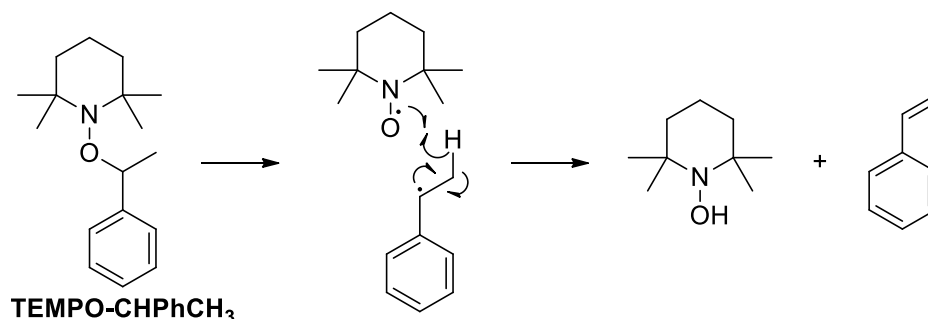


Schéma II-13 : Réactions parasites

En effet, Priddy et ses collaborateurs<sup>17</sup> ont remarqué la formation de différents produits secondaires lors de la décomposition de TEMPO-CHPhCH<sub>3</sub> avec un large excès de formation de styrène. Cet excès est dû à une réaction entre le radical 1-phényl-1-éthyle et le TEMPO. Cette réaction aurait lieu dans une cage de solvant puisqu'il est nécessaire de garder les radicaux suffisamment proches pour que la réaction puisse avoir lieu (Schéma II-14). En présence de pièges à radicaux comme des monomères ou de l'oxygène, cette réaction n'a pas lieu, la réaction majoritaire étant la rupture homolytique.

Schéma II-14 : Mécanisme proposé pour la décomposition de TEMPO-CHPhCH<sub>3</sub><sup>17</sup>

Dans notre cas, il est donc possible que la formation de styrène et d'hydroxylamine dans le milieu par réaction R2 ait aussi lieu et que cette réaction rentre en compétition avec la dissociation homolytique de l'alcoxyamine lorsque l'alcoxyamine est irradiée avec des longueurs d'onde trop énergétiques. Ce serait la conséquence de deux réactions successives, tout d'abord formation du nitroxyde par homolyse de l'alcoxyamine suivie par la dégradation du nitroxyde. Cela pourrait expliquer pourquoi dans le cas d'une irradiation par lampe UV à gamme large la concentration en nitroxyde n'est pas quantitative. Par la suite, l'accumulation de nitroxyde dans le milieu peut faire en sorte que la réaction R1 puisse avoir lieu, d'où la diminution de la quantité de nitroxyde accumulée.

Par le biais de cette étude, il est possible de remarquer que la source de lumière UVA est celle qui permet le meilleur compromis entre une efficacité de dissociation élevée de l'alcoxyamine et la stabilité du nitroxyde obtenu sous irradiation. En effet, sous lumière visible, la dissociation s'opère plus lentement et sous UV large, la dissociation n'est pas quantitative et le nitroxyde correspondant **8** n'est pas stable sous cette irradiation.

## II.B.4 Études de dissociation des alcoxyamines synthétisées

Ainsi, la photodissociation des alcoxyamines issues du nitroxyde AQ-TMIO ont été étudiées sous source d'UVA (Figure II-20).

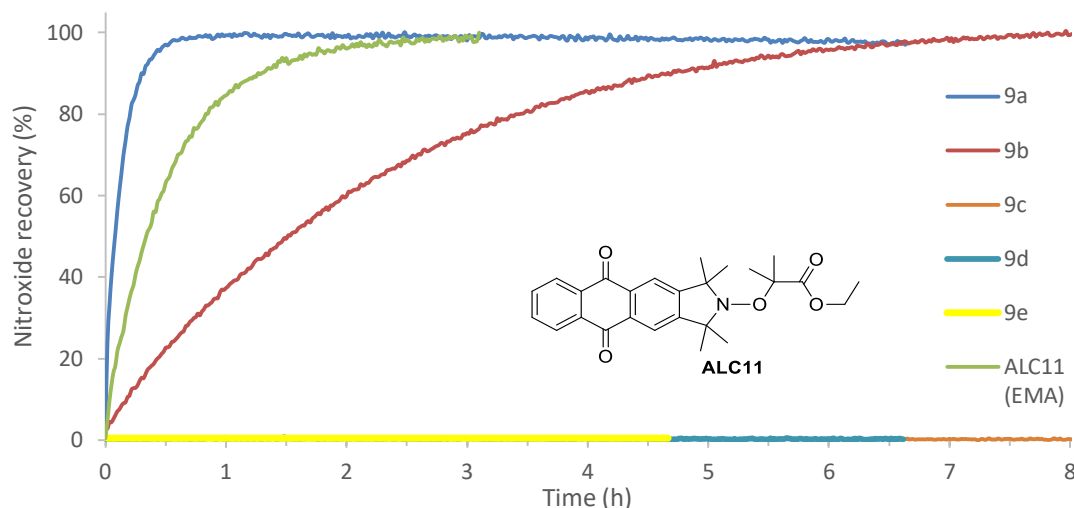


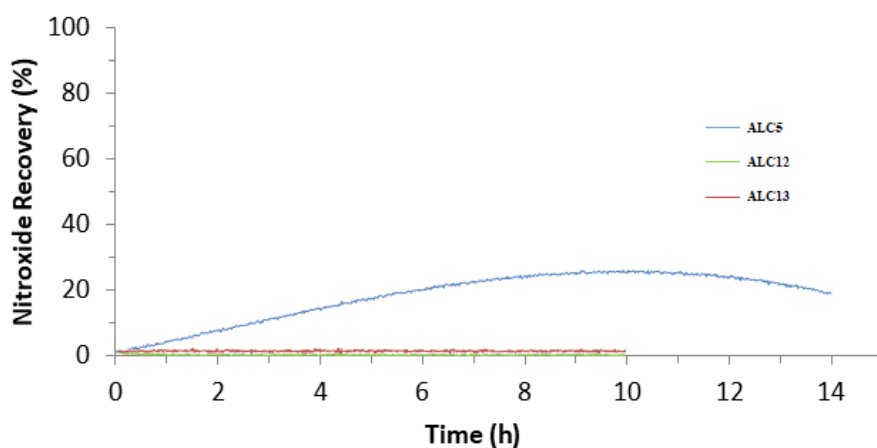
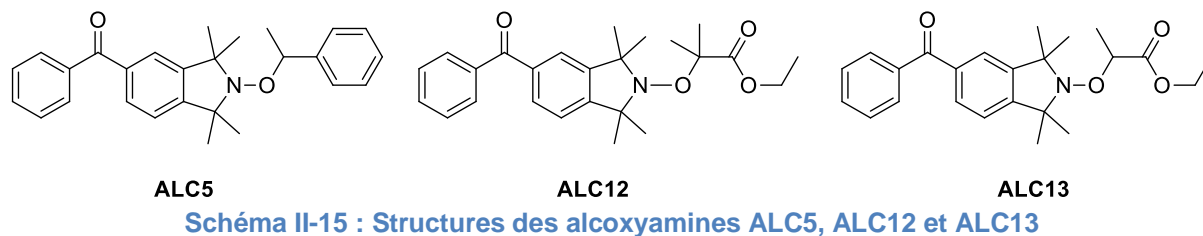
Figure II-20 : Dissociation des alcoxyamines **9a-e** et d'ALC11<sup>15</sup> sous irradiation lumineuse UVA

Seules les alcoxyamines présentant des fragments de type styrénique **9a**, (méth)acrylique (EMA<sup>15</sup>) **ALC11** et benzylique **9b** ont montré des résultats de rupture homolytique sous irradiation lumineuse. Il nous a été possible d'observer une formation de nitroxyde presque quantitative sous UVA de ces 3 alcoxyamines, au bout de, respectivement, 30 min, 2h et 7h. Par contre, sous irradiation lumineuse UVA, à la même intensité que pour les trois échantillons précédents, aucun signe d'augmentation de la concentration en nitroxyde n'est observable pour les alcoxyamines avec des fragments alkyles de type hexyle **9c**, acide propionique **9d** et propanenitrile **9e** (Tableau II-7).

Expériences	Maximum atteint (%)	Au bout de :
<b>9a</b>	100	30 min
<b>9b</b>	100	7h
<b>9c</b>	0	8h
<b>9d</b>	0	6h30
<b>9e</b>	0	4h30
<b>ALC11</b>	100	2h

Tableau II-7: Récapitulatif des photodissociations des alcoxyamines **9a-9e** et **ALC11** sous irradiation lumineuse UVA

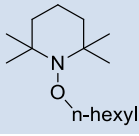
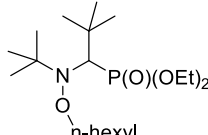
En comparaison, des travaux précédents<sup>15</sup> sur des alcoxyamines dont le chromophore était la benzophénone (Schéma II-15) montrent seulement 26% de dissociation pour le fragment styrénique **ALC5** et aucune dissociation pour les fragments méth(acrylique) **ALC12** et acrylique **ALC13** (Figure II-21).



**Figure II-21 : Dissociation des alcoxyamines ALC5, ALC12 et ALC13 sous irradiation lumineuse UVA**

### Cas d'un groupement de type *n*-hexyle

Le cas du groupement hexyle est intéressant. La littérature a montré que la dissociation homolytique des alcoxyamines portant un fragment alkyle de type *n*-hexyle est très difficile à réaliser, nécessitant généralement des températures supérieures à 150°C (Tableau II-8).

Alcoxyamines	BDE <sub>calc</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
	151
	148

**Tableau II-8 : Énergies de dissociation de liaison calculées pour des alcoxyamines portant des fragments hexyle à 298K par méthode PM3<sup>14</sup>**

En effet, le radical *n*-hexyle est peu encombré et n'est pas stabilisé ce qui implique des énergies de dissociation de liaison (BDE(NO-C)) très élevées. Dans ce contexte, l'approche photochimique pouvait être une alternative pertinente pour décomposer homolytiquement ce type de composés. Ainsi, l'alcoxyamine de type styrénique **9a** montre une très bonne décomposition homolytique (quantitative) alors que l'alcoxyamine portant le groupement hexyle **9c** ne montre aucune décomposition. Pourtant de précédents travaux utilisant des alcoxyamines issus d'autres nitroxydes (exemple **ALC14**<sup>18</sup> Schéma II-16) montrent la dissociation possible du nitroxyde correspondant et du radical *n*-hexyle. Toutefois, le suivi cinétique de cette décomposition est difficile car l'intensité du signal du nitroxyde en RPE était particulièrement faible.

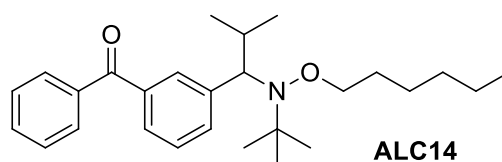


Schéma II-16: ALC14, alcoxyamine conduisant à une dissociation sous irradiation lumineuse UV<sup>18</sup>

Sous lumière visible, le comportement des alcoxyamines suit la même tendance (Figure II-22) : les alcoxyamines présentant des fragments de type styrénique **9a**, (méth)acrylique (EMA<sup>15</sup>) **ALC11** et benzylique **9b** montrent leur dissociation possible mais celle-ci est plus lente que sous irradiation UV (Tableau II-9).

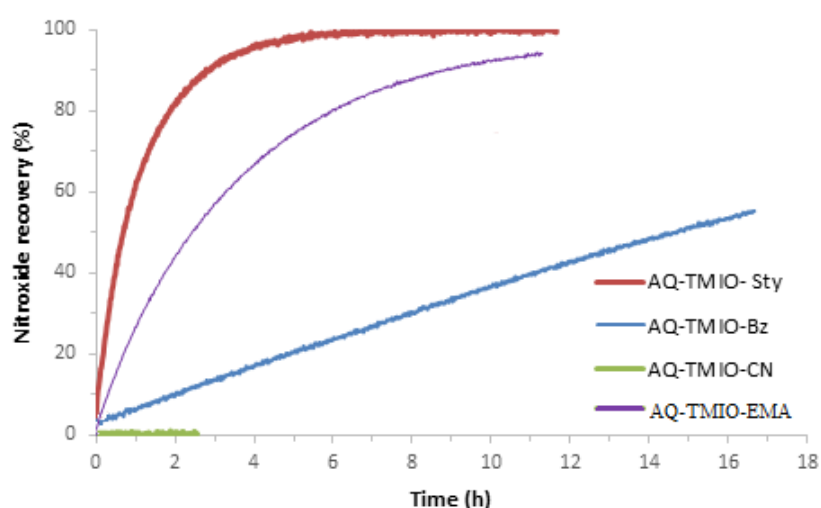


Figure II-22: Dissociation des alcoxyamines AQ-TMIO **9a**, **9b**, **9e** et ALC11 sous irradiation lumineuse visible



Expériences	Maximum atteint (%)	Au bout de :
AQ-TMIO-Sty <b>9a</b>	100	4h
AQ-TMIO-Bz <b>9b</b>	60	17h
AQ-TMIO-CN <b>9e</b>	0	3h
ALC11	90	11h

Tableau II-9 : Récapitulatif de la photodissociation des alcoxyamines **9a**, **9b**, **9e** et ALC11 sous irradiation lumineuse visible

À cause du comportement du nitroxyde sous irradiation lumineuse de la lampe UV à large gamme, le comportement des autres alcoxyamines sous cette irradiation n'a pas été étudié.

#### II.B.5 Mise en évidence de l'effet radical persistant

L'existence de l'effet radical persistant des alcoxyamines peut être étudiée sous irradiation lumineuse par spectroscopie RPE. Pour cela, des tubes de RPE standard contenant de la solution d'alcoxyamine **9a** à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> et désoxygénés au préalable par des cycles de congélation, vide et décongélation sont irradiés dans la cavité RPE par une source UVA. Après un certain temps (1h ou 3h), le tube est alors ouvert et de l'oxygène est introduit dans la solution. Le signal RPE est suivi au cours du temps (Figure II-23).

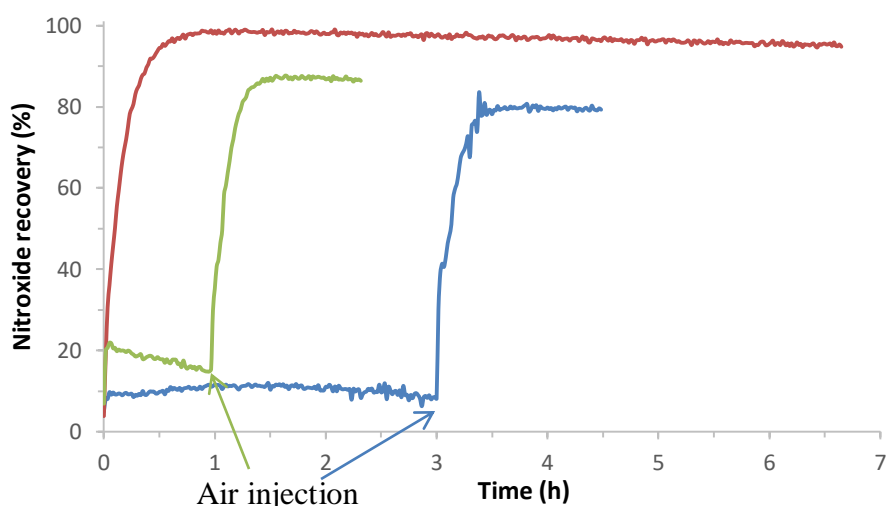


Figure II-23 : Effet radical persistant sous irradiation lumineuse (UVA) de l'alcoxyamine **9a**

Dans ces conditions, nous observons dès le début de l'irradiation qu'une certaine quantité de nitroxyde se forme en raison vraisemblablement de la présence d'oxygène résiduel et d'une dimérisation (en début du processus) du radical alkyle (radical styryle). L'introduction d'oxygène dans la solution sous irradiation induit une brusque augmentation du signal RPE

traduisant qu'en l'absence d'oxygène comme piège, le nitroxyde **8** et le radical styryle formés peuvent établir un équilibre dynamique, sous irradiation lumineuse, entre espèces radicalaires et alcoxyamine. La quantité de nitroxyde n'augmente pas tant que de l'air n'est pas introduit dans le milieu montrant ainsi ce régime d'équilibre dû à l'effet radical persistant sous irradiation lumineuse. Cela se traduit aussi par le fait que la dissociation de l'alcoxyamine **9a** soit bien réversible sous des conditions désoxygénées. Cependant, nous remarquons que plus le délai avant réintroduction d'O<sub>2</sub> est long et donc plus le temps d'irradiation est important avant réintroduction d'oxygène, moins il y a de nitroxyde formé. Ainsi le rendement n'est que de 90% ou 80% après une ou trois heures d'irradiation avant réintroduction d'air (Tableau II-10).

Expériences	Injection d'air (h)	Maximum atteint
1	0	100
2	1	90
3	3	80

Tableau II-10: Étude de l'effet radical persistant de l'alcoxyamine **9a** sous irradiation lumineuse UVA

Puisque les intensités des signaux des deux tests de mise en évidence de l'effet radical persistant n'atteignent jamais le plateau théorique de 100% de dissociation comme observé en présence d'oxygène dans le milieu et ce, même après réintroduction d'air dans les tubes, nous pouvons supposer que d'autres réactions ont lieu. Tout d'abord, le nitroxyde peut ne pas être stable sous irradiation. Mais l'alcoxyamine peut aussi se décomposer par des réactions secondaires pour former des espèces qui ne sont pas assez stables pour être observées par RPE ou des espèces qui ne sont pas radicalaires.

#### II.B.6 Etude de stabilité du nitroxyde seul

Nous avons donc cherché à déterminer la stabilité du nitroxyde sous irradiation lumineuse (Figure II-24).

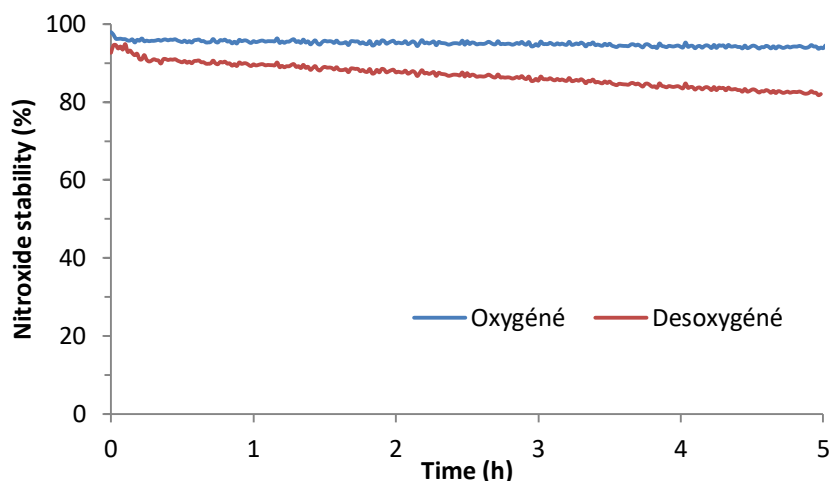


Figure II-24 : Stabilité du nitroxyde AQ-TMIO **8** en présence (-) et en absence d'oxygène (-) dans le milieu sous irradiation UVA dans le *tert*-butylbenzène

Lorsque le nitroxyde **8** seul est irradié sous UVA dans la cavité de RPE (solution  $1.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le *tert*-butylbenzène), nous pouvons remarquer que la présence d'oxygène contribue à sa stabilité et qu'une très faible perte du signal de quelques pourcents est observée au bout de 5h. En l'absence d'oxygène, en revanche, la perte du signal et donc de la quantité de nitroxyde dans la solution est plus marquée avec une diminution de presque 20% en 4h (Tableau II-11).

Expériences	Perte de	Au bout de
<b>8</b> oxygéné	5%	5h
<b>8</b> désoxygéné	20%	4h

Tableau II-11: Stabilité du nitroxyde **8** sous irradiation lumineuse en absence et en présence d'oxygène

Cette décroissance de la concentration en nitroxyde en fonction du temps confirme qu'une ou des réaction(s) secondaire(s) se déroule(nt) sous irradiation lumineuse, avec pour conséquence la disparition irréversible du nitroxyde. Des études complémentaires telles que des études de spectrométrie de masse pourraient nous informer du devenir du nitroxyde sous irradiation lumineuse.

#### II.B.7 Mise en évidence d'une décomposition sous irradiation intermittente

Nous avons observé que l'homolyse de la liaison NO-C est effective pour l'alcoxyamine **9a** (conversion quasi-totale et stabilité du nitroxyde). Les procédés de polymérisation photochimique permettent un contrôle temporel de la polymérisation, en

principe, juste en actionnant l'interrupteur de la lampe. Pour vérifier ce contrôle temporel, un tube contenant une solution à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de l'alcoxyamine **9a** a été soumis à une irradiation lumineuse UV large spectre de façon intermittente directement dans la cavité du spectromètre RPE et le signal a été suivi au cours du temps réel (Figure II-25).

Nous observons sur la Figure II-25 que l'intensité du signal RPE et donc la quantité de nitroxyde dans le milieu augmente significativement uniquement lors de l'irradiation démontrant ainsi la possibilité de commander l'homolyse de l'alcoxyamine. Cependant après chaque arrêt de l'irradiation, l'intensité du signal RPE décroît partiellement de quelques pourcents. Ce phénomène n'implique pas, à priori, une destruction du nitroxyde car 100% de conversion sont observés en fin d'expérience. Il est probable qu'une variation de température de l'échantillon et de la cavité RPE dû à la chaleur émise par la lampe lors de l'irradiation puisse être à l'origine de cette variation d'intensité.

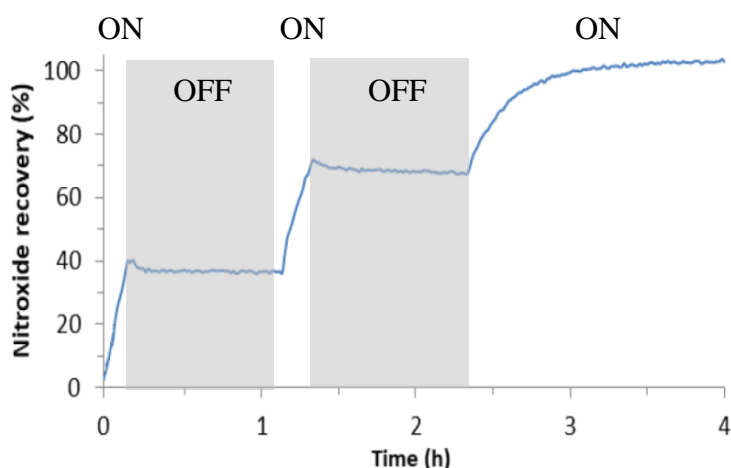


Figure II-25 : Photodissociation de l'alcoxyamine AQ-TMIO-Sty **9a** sous irradiation UVA intermittente

La stabilité relative observée du signal pendant les périodes d'absence de lumière et la rapidité de reprise d'homolyse montrent que ces alcoxyamines photosensibles sont des candidats intéressants pour des applications de photopolymérisation.

Comme l'alcoxyamine **9a** s'homolyse en solution sous lumière visible, il est judicieux de vérifier la stabilité d'un tel composé lors de son stockage sous forme de poudre. Un échantillon de **9a** contenu dans un pilulier transparent a donc été laissé sur la paillasse du laboratoire en pleine lumière du jour pendant 1 mois puis une solution à  $10^{-4}$ M dans le *tert*-butylbenzène a été préparé et photolysé (UVA) directement dans la cavité du spectromètre

RPE. La Figure II-26 montre 1) l'absence de nitroxyde libre **8** en solution avant irradiation et 2) une conversion totale. Ces observations soulignent la facilité de stockage et de manipulation et traduisent une remarquable stabilité de ce composé photosensible lorsqu'il est à l'état solide.

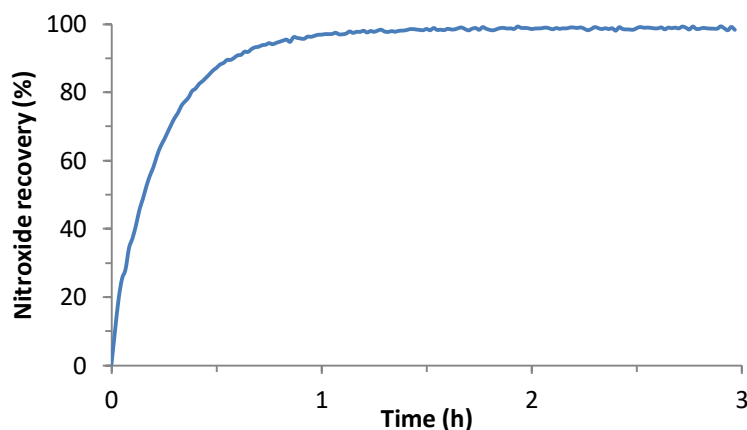


Figure II-26 : Photodissociation d'un échantillon d'AQ-TMIO-Sty **9a** après un mois à l'air libre sous irradiation UVA

### III Stabilité en présence de donneurs d'hydrogène

#### III.A Stabilité du nitroxyde AQ-TMIO

Le chromophore anthraquinone introduit sur le TMIO dans le cas de AQ-TMIO et des alcoxyamines dérivées, est un chromophore de choix. Il apparaît que celui-ci peut être à l'origine de réactions, qualifiées d'indésirables dans notre cas, telles que l'arrachement d'atome d'hydrogène comme le montrent certaines études de la littérature<sup>19,20,21</sup>. En particulier, Hamanoue *et al*<sup>21</sup> ont étudié le comportement de différents dérivés de l'anthraquinone dans l'éthanol sous irradiation lumineuse et à température ambiante. Ils observent un changement total et rapide du spectre d'adsorption de l'anthraquinone quand celle-ci est irradiée. Ainsi, ils remarquent la diminution de la bande d'absorption à 325 nm (de l'anthraquinone) et l'apparition d'une bande à 382 nm due à l'apparition d'un produit qui se forme au cours de l'irradiation (Figure II-27).

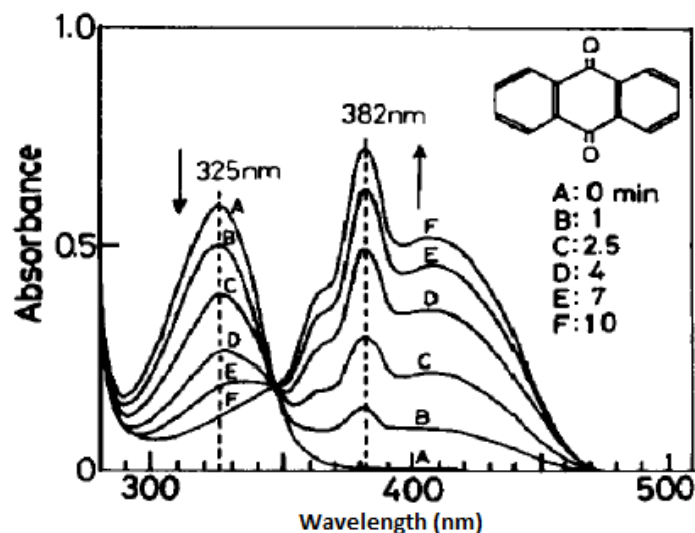


Figure II-27 : Suivi de l'absorption de l'antraquinone dans l'éthanol sous irradiation lumineuse à 366nm<sup>21</sup>

L'étude montre que le composé qui apparaît est l'antrahydroquinone (Schéma II-17) et les auteurs mettent en évidence que la réintroduction d'air dans le milieu conduit à nouveau au spectre de l'antraquinone seule.

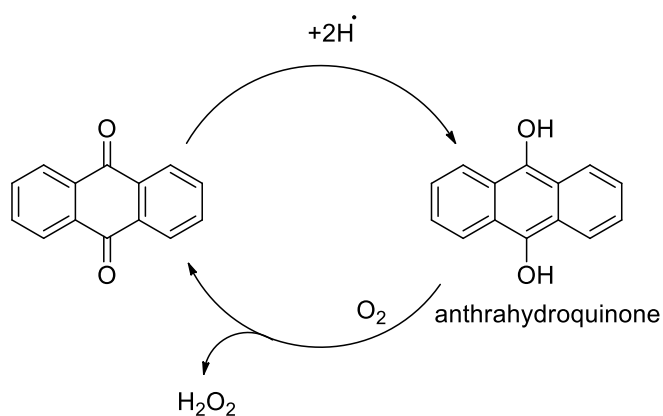


Schéma II-17 : Réaction d'oxydo-réduction de l'antraquinone

Afin de comprendre la réactivité du chromophore antraquinone dans le cadre de la photolyse des alcoxyamines, une expérience a été réalisée sur le nitroxyde AQ-TMIO en présence de cyclohexane et en l'absence d'oxygène (Figure II-28). Le cyclohexane est un solvant capable de céder facilement ( $BDE(C-H) = 406 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )<sup>22</sup> des atomes d'hydrogène. Il faut noter que pendant les trois premières heures, le signal semble stable mais commence à diminuer jusqu'à ce qu'au bout de 15h, il y a une perte de 20% de nitroxyde. Au bout de 16h d'irradiation, la perte de nitroxyde est plus importante. Lorsque la pente devient importante, de l'air est barboté dans le tube et l'irradiation lumineuse est arrêtée. Dans ces conditions, le

signal augmente à nouveau. Cependant, le palier atteint après barbotage n'atteint pas le niveau initial. D'autres réactions secondaires ont donc eu lieu menant à la perte irréversible de l'alcoxyamine. Mais il faut retenir que la perte de signal montre bien l'existence d'une réaction secondaire. De même, la quantité de nitroxyde dans le milieu augmente après ajout d'oxygène dans le milieu, ce qui valide la présence d'hydroxylamine en solution. Cette expérience laisse donc penser à la présence d'une réaction d'arrachement d'atome d'hydrogène par le nitroxyde AQ-TMIO **8**.

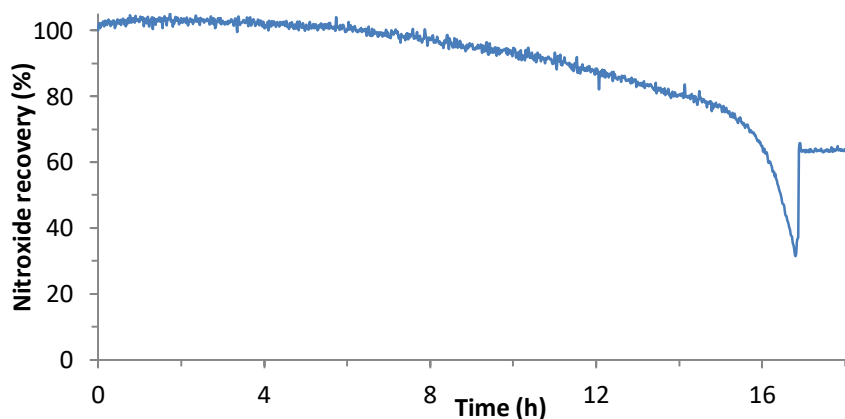


Figure II-28 : Stabilité du nitroxyde AQ-TMIO dans le cyclohexane ( $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous irradiation lumineuse (UVA) dans des conditions désoxygénées

Le fait que la concentration initiale de nitroxyde semble stable pendant les premières heures montrent qu'il doit y avoir une compétition de réactions. Il est probable que des traces d'oxygène soient restées dans le milieu, régénérant ainsi le nitroxyde à partir du produit de l'arrachement d'atome d'hydrogène. Cependant, une fois tout l'oxygène consommé, l'arrachement d'hydrogène peut se dérouler sans autre compétition, ce qui explique le changement de pente. Après réintroduction d'oxygène, la forme hydroxylamine peut réagir avec l'oxygène pour reformer le nitroxyde, c'est pourquoi le signal augmente pour atteindre un nouveau palier. Ce palier qui n'est pas à la même hauteur que le palier de départ donne une information sur la nature des réactions en présence de cyclohexane. Il y a donc bien une réaction qui génère une forme qui peut reformer l'antraquinone de façon réversible lorsqu'elle est en présence d'oxygène. Mais une autre réaction secondaire a lieu et celle-ci forme une molécule de façon irréversible, menant à la perte de nitroxyde dans le milieu.

L'arrachement d'atome d'hydrogène par notre nitroxyde devrait mener à la formation d'une hydroxylamine et ce processus peut être expliqué par deux mécanismes différents. Le premier est un arrachement d'atome d'hydrogène du cyclohexane par l'état excité d'une

fonction cétone du chromophore anthraquinone<sup>23</sup>. Lorsque les deux radicaux réagissent avec un autre nitroxyde, le radical issu du cyclohexane donne une alcoxyamine qui peut se dissocier sous irradiation lumineuse alors que le nitroxyde qui a arraché un atome d'hydrogène peut réagir avec un autre nitroxyde pour régénérer l'AQ-TMIO **8** et former une hydroxylamine (Schéma II-18).

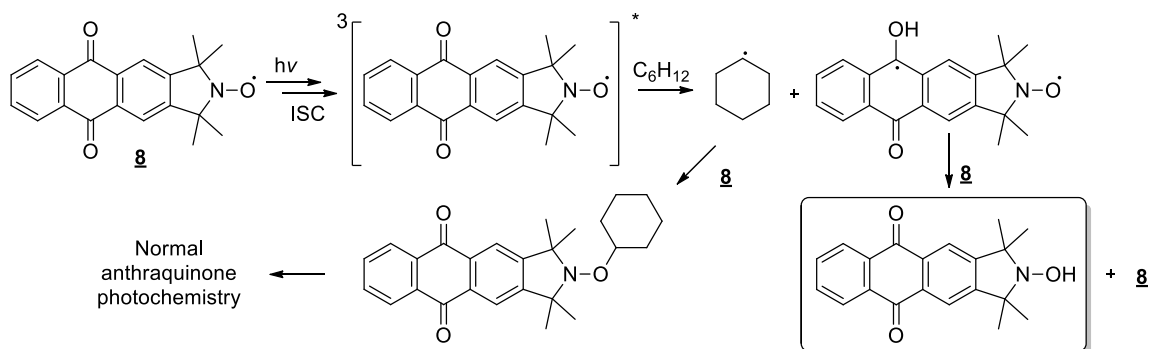


Schéma II-18 : Formation d'hydroxylamine par arrachement d'atome d'hydrogène par une cétone de l'anthraquinone

Le second mécanisme est un transfert d'énergie de l'état excité du chromophore anthraquinone vers la fonction aminoxyle<sup>24</sup>. Ainsi, une fois dans son état excité, le nitroxyde peut arracher un atome d'hydrogène du cyclohexane ce qui forme l'hydroxylamine. Le radical correspondant au cyclohexane peut à nouveau réagir avec un nitroxyde et former une alcoxyamine (Schéma II-19).

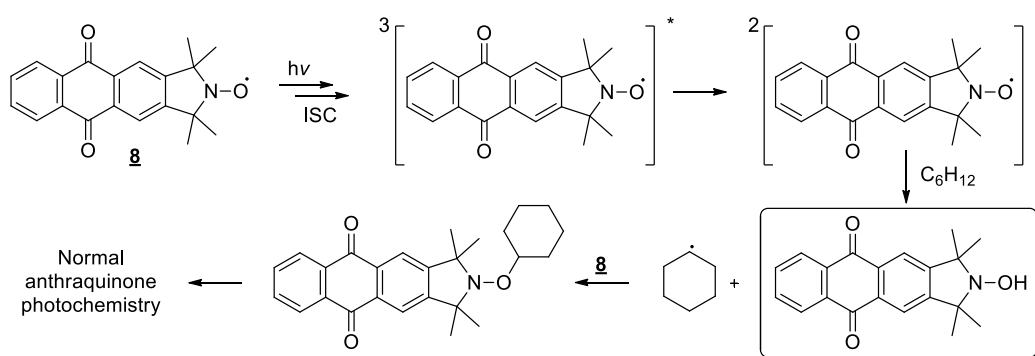


Schéma II-19 : Formation d'hydroxylamine par arrachement d'un atome d'hydrogène par une cétone de l'anthraquinone

Nous avons réalisé d'autres tests de stabilité : des solutions de l'alcoxyamine portant le fragment styrénique **9a** ont été faites dans différents solvants. Cela permet d'étudier l'aptitude du nitroxyde à arracher des atomes d'hydrogène sur différents donneurs. Nous avons donc utilisé le toluène ( $BDE(C-H) = 377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>22</sup>, l'éthylbenzène ( $BDE(C-H) = 355 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>22</sup> et le cumène ( $BDE(C-H) = 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>25</sup> (Schéma II-20) qui ont des structures



proches du *tert*-butylbenzène ( $\text{BDE}(\text{C-H}) = 423 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>26</sup> qui avait été utilisé pour toutes les études précédentes.

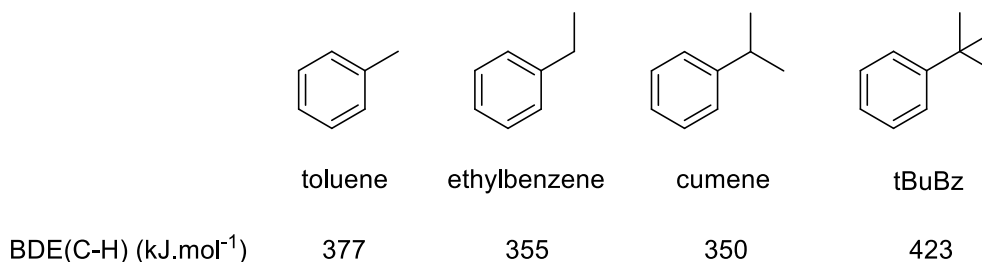


Schéma II-20 : Structures et BDE des différents solvants utilisés

Par ailleurs, pour faciliter la comparaison, nous avons fait apparaître la cinétique dans le *tert*-butylbenzène en même temps que le suivi cinétique de la dissociation de cette alcoxyamine dans les autres solvants (Figure II-29). Les différentes solutions ont été irradiées directement dans la cavité de RPE dans des conditions oxygénées et dans des solutions à  $1,0\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les différents solvants.

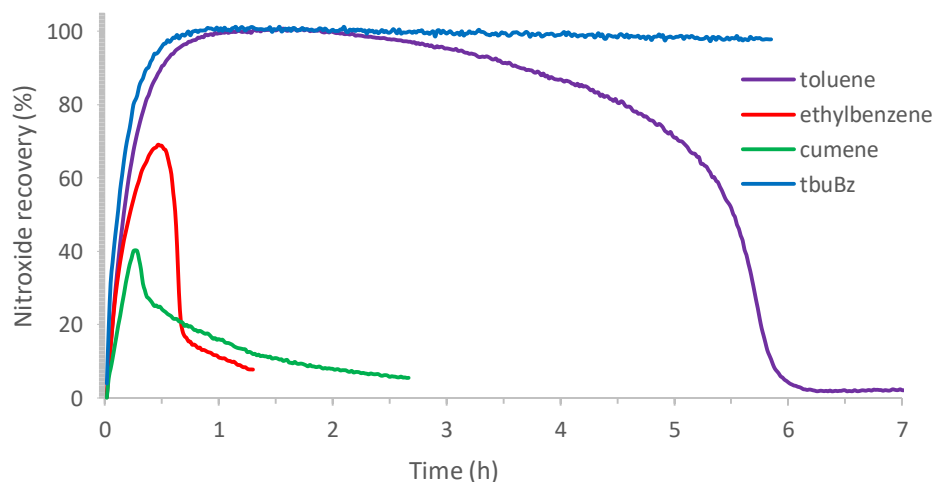


Figure II-29 : Dissociation d'AQ-TMIO-Sty dans différents solvants sous irradiation lumineuse

Nous pouvons alors remarquer que le comportement de l'alcoxyamine **9a** diffère selon le solvant utilisé. À part dans le *tert*-butylbenzène, le nitroxyde formé n'est pas stable dans les 3 autres solvants utilisés. Dans le toluène, la cinétique de dissociation de l'alcoxyamine semble suivre celle dans le *tert*-butylbenzène durant les premières heures et montre une homolyse quantitative de l'alcoxyamine. Après 2h30, la concentration en nitroxyde diminue pour descendre à zéro au bout de 6h. Dans la solution d'éthylbenzène, la rupture homolytique se fait à 69% avant de décroître de 50% en 20 minutes. Dans le cumène, la concentration en nitroxyde monte à 40% mais retombe de plus de 30% en 2 heures (Tableau II-12). En effet, la

décomposition du nitroxyde dans une solution est d'autant plus rapide que le radical formé correspondant au solvant est stabilisé. Cela se remarque donc dans les courbes de cinétique : le cumène donne un hydrogène plus facilement que l'éthylbenzène qui est plus réactif que le toluène alors que le *tert*-butylbenzène peut difficilement se faire arracher un hydrogène par le nitroxyde AQ-TMIO.

Expériences	BDE (C-H) (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Maximum atteint (%)	Au bout de	Puis perte de
<b>t-BuBz</b>	423	100	45min	-
<b>Toluène</b>	377	100	1h	100% après 6h
<b>Ethylbenzène</b>	355	69	40 min	50% après 20min
<b>Cumène</b>	350	40	20 min	30% après 2h

Tableau II-12 : Photodissociation de l'alcoxyamine **9a** sous irradiation lumineuse dans différents solvants

### III.B Système bi-composant

Après avoir étudié la stabilité de l'alcoxyamine **9a** dans différents solvants, nous avons cherché à observer le comportement du nitroxyde TMIO et de l'alcoxyamine TMIO-Sty en présence et en absence d'anthraquinone afin d'étudier la réactivité d'un système bi-composant.

#### III.B.1 Principe

Nous avons vu dans le premier chapitre qu'il était possible de rendre un amorceur photosensible en utilisant une molécule appelée photosensibilisateur. Celui-ci peut absorber de l'énergie lumineuse et la transférer au photoamorceur par un mécanisme de transfert d'énergie ou par mécanisme de transfert d'électron.

Après excitation d'un photosensibilisateur et lorsqu'il est mis en contact avec un photoamorceur dans son état fondamental, un transfert d'énergie par collision ou par échange d'électrons, peut avoir lieu entre les deux. Le photosensibilisateur revient alors dans son état fondamental et le photoamorceur excité peut être utilisé pour amorcer une réaction (Figure II-30).

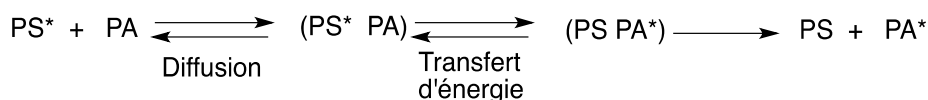


Figure II-30 : Réaction entre un photosensibilisateur et un photoamorceur par transfert d'énergie<sup>27</sup>

Le procédé par transfert d'électron consiste également à exciter le photosensibilisateur sous irradiation lumineuse. Celui-ci peut alors former à partir de son état singulet ou son état triplet, une paire d'ions radicalaires qui peuvent réagir (Figure II-31). Selon le potentiel d'oxydo-réduction du photosensibilisateur, il peut se comporter comme un donneur d'électrons ou comme un accepteur d'électrons. L'électron peut donc être transféré du photosensibilisateur au photoamorceur ou inversement.

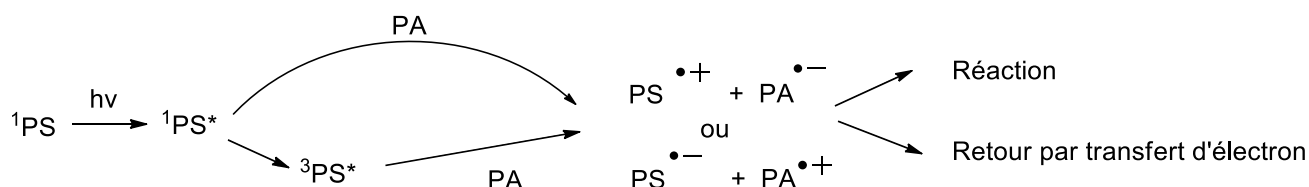


Figure II-31 : Réaction entre un photosensibilisateur et un photoamorceur par transfert d'électron<sup>27</sup>

### III.B.2 Études de l'effet de l'antraquinone dans différents systèmes

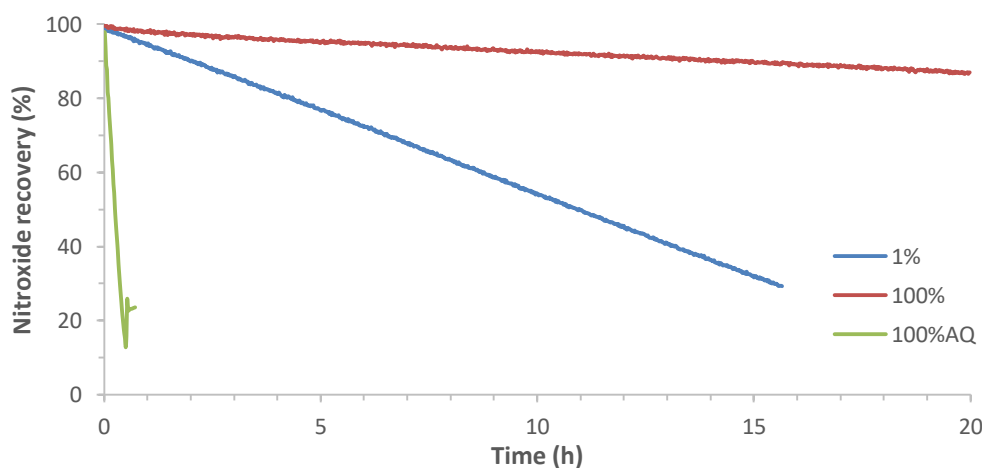
#### III.B.2.a Système TMIO/AQ

Nous avons cherché à observer le comportement du système antraquinone/TMIO si les deux n'étaient pas greffés l'un à l'autre. Des tests de stabilité du nitroxyde TMIO dans le cyclohexane ont été réalisés à différentes intensités d'irradiation lumineuse UV à large gamme et UVA en présence ou en absence d'antraquinone. Dans le cas du nitroxyde TMIO en présence d'antraquinone, nous pouvons observer le comportement du système bi-composant sous irradiation lumineuse. Des solutions ont été faites avec des concentrations de  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en TMIO et de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en antraquinone.

Deux intensités ont été utilisées :  $8,3 \cdot 10^3 \mu\text{Watt/cm}^2$  (1% avec la lampe à large gamme d'UV) et  $1,91 \cdot 10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$  (100% en UVA). Les suivis cinétiques de la stabilité du TMIO seul dans le cyclohexane apparaissent dans la figure II-32.

Nous pouvons remarquer une instabilité du nitroxyde dans le cyclohexane avec une perte de presque 70% en 15h sous irradiation UV à large gamme à une intensité de

$8,3.10^3 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$  (intensité minimale de la lampe). Cependant, sous irradiation UVA à une intensité plus importante ( $1,91.10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$ , intensité maximale de la lampe), le nitroxyde est nettement plus stable (perte de 15% au bout de 20h d'irradiation). Toutefois en gardant ces conditions mais en ajoutant 1/5 éq. d'antraquinone, le signal en RPE diminue fortement (perte de plus de 85% en 30 min) ce qui fait penser qu'une réaction ait lieu faisant réduire la concentration de nitroxyde disponible dans le milieu. Au bout d'une demi-heure, de l'oxygène était réintroduit dans le milieu, en faisant barboter de l'air dans le tube. Il est ainsi remarquable que le signal augmente à nouveau mais n'atteint plus le plateau de départ.



**Figure II-32 : Etude de stabilité du TMIO à différentes intensités en absence ou en présence de chromophore antraquinone**

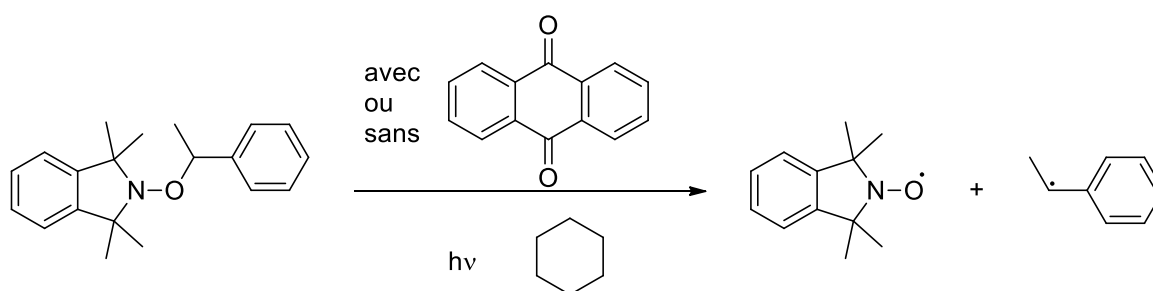
L'instabilité du TMIO sous irradiation lumineuse de longueurs d'onde plus énergétiques (1% sur la figure II-32) indique que le nitroxyde disparaît au cours du temps (Tableau II-13). Il est possible que le TMIO ait alors suffisamment d'énergie pour réagir avec le cyclohexane pour former l'hydroxylamine correspondante ou une alcoxyamine obtenue par piégeage du radical cyclohexyle correspondant. La forte décroissance du signal sous irradiation lumineuse en UVA en présence d'antraquinone semble indiquer que l'antraquinone arrache un atome d'hydrogène sur le cyclohexane et il peut y avoir ici à nouveau formation d'hydroxylamine et d'alcoxyamine après piégeage du radical cyclohexyle. L'augmentation du signal après ajout d'oxygène dans le milieu nous confirme la formation d'hydroxylamine qui redevient nitroxyde après réaction avec l'oxygène. Le faible pourcentage de nitroxyde reformé montre bien que le nitroxyde réagit par d'autres voies et est perdu de façon irréversible.

Expériences	Source de lumière	Perte de	Au bout de
1%	UV $8,3.10^3 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$	70%	15h
100%	UVA $1,91.10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$	15%	20h
100% AQ	UVA $1,91.10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$	85%	30min

**Tableau II-13 : Stabilité du TMIO à différentes intensités en présence ou en absence d'antraquinone**

### III.B.2.b Système TMIO-Sty/AQ

Des tests sur la dissociation de l'alcoxyamine TMIO portant un fragment de type styryle ont également été réalisés dans du cyclohexane aux mêmes intensités d'irradiation lumineuse qu'auparavant en présence ou en absence d'antraquinone (Schéma II-21).



**Schéma II-21 : Réaction de dissociation de l'alcoxyamine TMIO-Sty en présence ou en absence de chromophore antraquinone**

Dans les mêmes conditions présentées précédemment, la dissociation de l'alcoxyamine sous irradiation lumineuse est observée dans la cavité RPE (Figure II-33). Des solutions ont été faites avec des concentrations de  $5,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en TMIO-Sty et de  $1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en antraquinone.

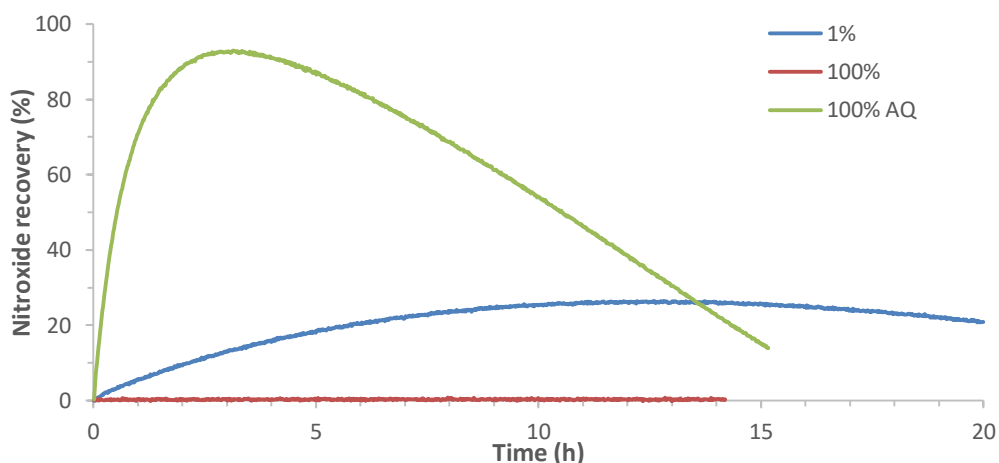


Figure II-33 : Etude de décomposition de l'alcoxyamine TMIO-Sty à différentes intensités en absence ou en présence de chromophore anthraquinone

À une intensité de  $8,3.10^3 \mu\text{Watt}/\text{cm}^2$  en UV à large gamme, une dissociation est observée mais elle est partielle et lente (25% au bout de 15h). Sous irradiation UVA à une intensité de  $1,91.10^5 \mu\text{Watt}/\text{cm}^2$  (100%), aucune dissociation n'est observable. Cependant, en insérant un équivalent d'anthraquinone dans la solution, la dissociation de l'alcoxyamine est presque quantitative (93% au bout de 2h50). Toutefois, après une augmentation rapide de la quantité de nitroxyde dans le milieu, la concentration en nitroxyde diminue rapidement également (perte de presque 80% en 12h) (Tableau II-14).

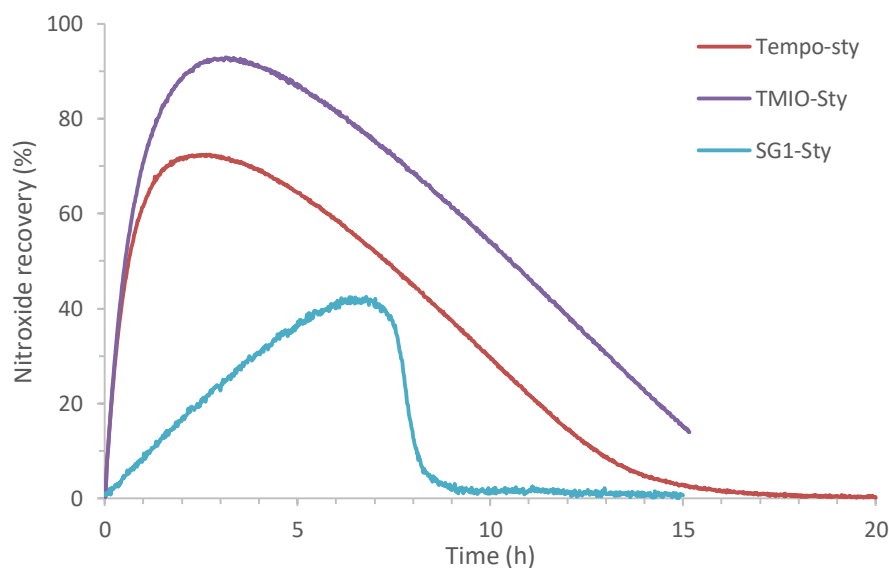
Expériences	Source de lumière	Maximum atteint (%)	Au bout de	Puis perte de
1%	UV $8,3.10^3 \mu\text{Watt}.cm^{-2}$	25	15h	5% après 5h
100%	UVA $1,91.10^5 \mu\text{Watt}.cm^{-2}$	0	20h	-
100% AQ	UVA $1,91.10^5 \mu\text{Watt}.cm^{-2}$	93	2h50	80% en 12h

Tableau II-14 : Photodissociation de l'alcoxyamine TMIO-Sty à différentes intensités en présence ou en absence d'anthraquinone

Grâce à cette expérience, nous observons la dissociation de l'alcoxyamine permise par la présence de l'anthraquinone. Il y a un transfert d'énergie intermoléculaire entre l'anthraquinone à l'état excité qui absorbe la lumière et le TMIO-Sty. Nous remarquons également que la formation de nitroxyde s'accompagne d'une autre réaction qui consomme le nitroxyde. En se basant sur le même raisonnement que dans le chapitre précédent, l'anthraquinone peut arracher un atome d'hydrogène sur une molécule de cyclohexane menant

à la formation d'un radical cyclohexyle. Nous pouvons donc supposer qu'après excitation de l'antraquinone, il y ait transfert d'énergie à l'alcoxyamine pour former le nitroxyde TMIO et le radical styryle. Lorsque la totalité des molécules d'alcoxyamines ont été clivées, l'antraquinone peut être à nouveau excitée et arracher un électron du cyclohexane. Une fois le radical cyclohexyle formé, celui peut être piégé par le nitroxyde. L'antraquinone peut être à nouveau excitée pour arracher des atomes d'hydrogène sur le cyclohexane, formant des radicaux correspondants. Ces radicaux peuvent également être piégés par le nitroxyde. Ainsi, toute la quantité initiale de chromophore antraquinone est consommée. L'antraquinone excitée ne peut transférer d'énergie de façon efficace à l'alcoxyamine TMIO-cyclohexane, le nitroxyde est donc perdu.

À titre de comparaison, le suivi cinétique de dissociation de deux autres alcoxyamines (SG1-Sty et TEMPO-Sty) a été réalisé dans les mêmes conditions (Figure II-34) : concentration de  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le cyclohexane, température ambiante, sous irradiation lumineuse UVA à une intensité de  $1,91 \cdot 10^5 \text{ } \mu\text{Watt/cm}^2$  et en présence de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  d'antraquinone (Figure II-34).



**Figure II-34 : Etude de décomposition de différentes alcoxyamines à une intensité de  $1,91 \cdot 10^5 \text{ } \mu\text{Watt.cm}^{-2}$  en présence de chromophore antraquinone**

L'alcoxyamine TEMPO-Styrène semble suivre la même tendance que l'alcoxyamine TMIO-Sty mais n'atteint que 70% de dissociation après 1h40. En revanche, le nitroxyde TEMPO disparaît à la même vitesse que le nitroxyde TMIO. Quant à l'alcoxyamine SG1 styrénique, son comportement est différent sous irradiation. Il y a clairement apparition de nitroxyde mais de façon plus lente comparée aux deux autres alcoxyamines (Tableau II-15).

Expériences	Source de lumière	Maximum atteint (%)	Au bout de	Puis perte de
TEMPO-Sty	UVA $1,91.10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$	72%	1h40	70% en 13h
TMIO-Sty	UVA $1,91.10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$	93	2h50	80% en 12h
SG1-Sty	UVA $1,91.10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$	42	6h40	42% en 3h30

Tableau II-15 : Photodissociation de différentes alcoxyamines sous irradiation UVA en présence d'antraquinone

Lorsque les décompositions des mêmes alcoxyamines sont étudiées dans les mêmes conditions mais en absence du chromophore anthraquinone (Figure II-35), nous pouvons observer une absence de décomposition pour les alcoxyamines TMIO-Sty et TEMPO-Sty. La décomposition de l'alcoxyamine TEMPO-Sty est également très faible (3% au bout de 16h d'irradiation).

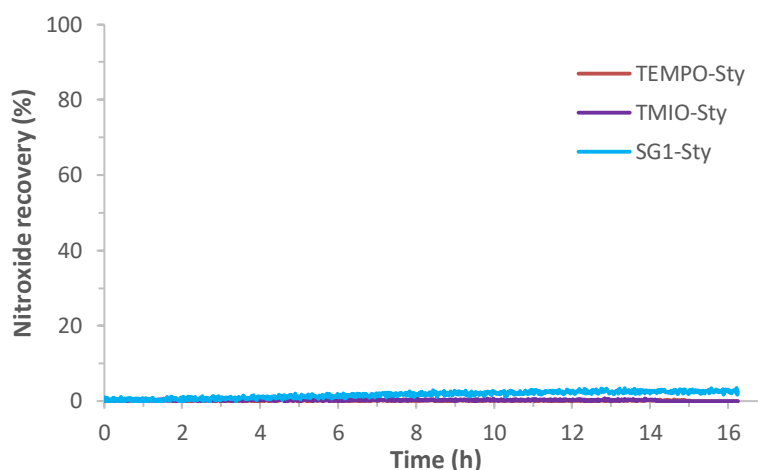


Figure II-35 : Etude de décomposition de différentes alcoxyamines à une intensité de  $1,91.10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$  en absence de chromophore anthraquinone

Cette expérience nous permet de confirmer que le nitroxyde TMIO était bien le nitroxyde de choix pour notre étude. C'est en effet le nitroxyde qui montre la meilleure stabilité avec le meilleur pourcentage d'obtention à partir de l'alcoxyamine styrénique correspondante.



## IV Tests de photopolymérisation

Les études dans les parties précédentes ont montré que certaines alcoxyamines synthétisées à partir du nitroxyde AQ-TMIO **8** pouvaient se dissocier de manière sélective sous irradiation lumineuse. Par ailleurs, le nitroxyde AQ-TMIO **8** est stable dans le temps dans ces conditions. L'alcoxyamine AQ-TMIO-Sty **9a** a montré les meilleurs résultats sous irradiation lumineuse et a donc été sélectionné pour réaliser des tests de polymérisation.

L'échantillon à polymériser était placé dans une cuve Rayonet. Ce réacteur permet de faire varier la longueur d'onde en changeant de néons et l'intensité de l'irradiation en modifiant le nombre de néons (de 4 à 16 ampoules) disposés en cercle et comporte un ventilateur qui permet de garder l'intérieur du réacteur à une température avoisinant les 35°C (Figure II-36).



Figure II-36 : Réacteur Rayonet utilisé pendant des réactions de photopolymérisation

Le spectre lumineux de la source Rayonet est représenté dans la figure II-37 en utilisant 8 et 15 néons. Pour comparer, le spectre lumineux de la lampe LC8 UV figure également sur le graphique. Nous pouvons remarquer la présence de pics d'intensité autour de 435, 405 et 365 nm. Or, les alcoxyamines correspondantes au nitroxyde AQ-TMIO **8** ont des longueurs d'onde d'absorption maximale à 360 nm.

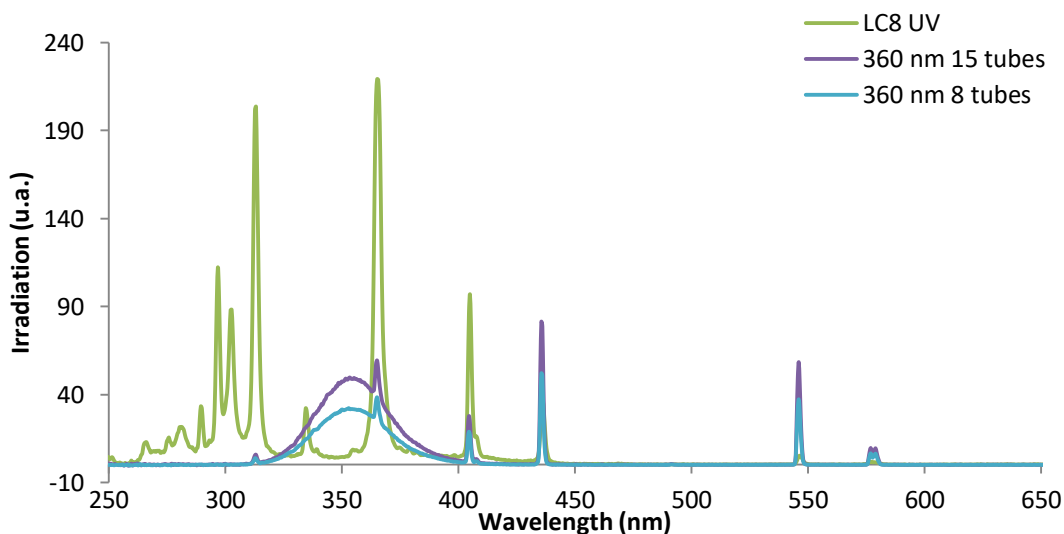


Figure II-37 : Comparaison des spectres lumineux des lampes Rayonett à 350 nm (8 ampoules) et UVA

Les réactions ont été réalisées dans des tubes de 1 mm de diamètre désoxygénés par barbotage à l'argon sur des quantités de 500  $\mu\text{L}$ .

Nous avons donc pu réaliser des tests de photopolymérisation contrôlée par des nitroxydes sous irradiation lumineuse. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser l'acrylate de *n*-butyle qui a la propriété de polymériser en présence de radicaux et ne peut pas polymériser seul sous irradiation lumineuse ou à la température à laquelle le milieu réactionnel peut être placé à cause de la chaleur perdue par les lampes. Nous avons donc utilisé l'alcoxyamine **9a** pour essayer de contrôler la photopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle mais nous avons également réalisé un test de contrôle sur le styrène (Figure II-22).

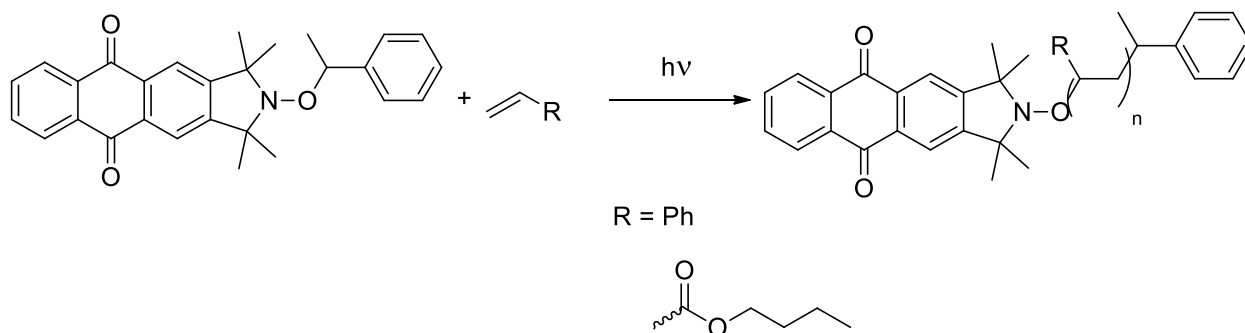


Schéma II-22 : Réaction de polymérisation sous irradiation lumineuse

Nous avons pu remarquer précédemment que l'intensité d'irradiation a une influence sur la réaction de photopolymérisation. C'est pourquoi nous l'avons fait varier dans nos tests.

Les différents résultats obtenus ont été répertoriés dans le tableau II-16.

Expériences	Monomère	M <sub>n,th</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	Ratio alcoxyamine/ monomère	Solvant	Longueur d'onde (nm)	Intensité (mW/cm <sup>2</sup> )	Temps	Polymérisation
1	Styrène	100 000	1 : 956	<del>DMF</del>	350	2,7250	5h	n.p.
2	Acrylate de <i>n</i> -butyle	16 000	1 : 125	DMF	350	1,5046	7h	n.p.
3	Acrylate de <i>n</i> -butyle	15 000	1 : 110	DMF	350	1,5046	7h	n.p.
4	Acrylate de <i>n</i> -butyle	15 000	1 : 110	DMF	350	2,7250	7h	n.p.
5	Acrylate de <i>n</i> -butyle	20 000	1 : 150	<del>DMF</del>	350	2,7250	4h	n.p.
6	Acrylate de <i>n</i> -butyle	20 000	1 : 150	<del>DMF</del>	300	8,1750	3h	n.p.

**Tableau II-16 : Tests de photopolymérisation sous irradiation lumineuse avec l'alcoxyamine AQ-TMIO-Sty 9a**

Dans les cas du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle, aucun polymère n'a été obtenu. Cela pourrait être expliqué par la vitesse lente d'amorçage, ce qui conduit à des réactions de terminaison irréversible.

Le chromophore anthraquinone n'est pas un candidat idéal pour une application à la photopolymérisation contrôlée. En effet, nous avons observé que ce chromophore pouvait réaliser des réactions secondaires. Pour changer les propriétés photophysico-chimiques, nous avons choisi de nous intéresser aux chromophores polycycliques et en particulier au naphtalène. Le chapitre suivant se portera donc sur une nouvelle famille d'alcoxyamines portant un chromophore naphtalène.

Nous avons réalisés la synthèse du nitroxyde AQ-TMIO 8 a été réalisée en 8 étapes avec un rendement total de 5% et de diverses alcoxyamines par réactions d'ATRA dont les rendements sont compris entre 13% et 93%. Parmi les composés préparés, les alcoxyamines AQ-TMIO-Sty 9a, méthacrylique ALC11 (EMA) et AQ-TMIO-Benzyl 9b ont la capacité de se dissocier de façon homolytique sous irradiation lumineuse UVA. Nous avons observé la stabilité du nitroxyde AQ-TMIO 8 sous irradiation lumineuse et c'est pourquoi nous avons réalisé des tests de photopolymérisation par NMP<sup>2</sup>. Ces tests de NMP<sup>2</sup> du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle ne se sont malheureusement pas montrés concluants probablement à cause de de la structure du nitroxyde qui ne permet pas une dissociation et une polymérisation rapides.

## V Bibliographie

- (1) Sajid, M.; Jeschke, G.; Wiebcke, M.; Godt, A. Conformationally Unambiguous Spin Labeling for Distance Measurements. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15* (47), 12960–12962.
- (2) Hsieh, J.-C.; Cheng, C.-H. Nickel-Catalyzed Coupling of Isocyanates with 1,3-Iodoesters and Halobenzenes: A Novel Method for the Synthesis of Imide and Amide Derivatives. *Chem. Commun.* **2005**, No. 36, 4554.
- (3) Griffiths, P.; Moad, G.; Rizzardo, E. Synthesis of the Radical Scavenger 1,1,3,3-Tetramethylisoindolin-2-Yloxy. *Aust. J. Chem.* **1983**, *36* (2), 397.
- (4) Micallef, A. S.; Bott, R. C.; Bottle, S. E.; Smith, G.; White, J. M.; Matsuda, K.; Iwamura, H. Brominated Isoindolines: Precursors to Functionalised Nitroxides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, No. 1, 65–72.
- (5) Keddie, D. J.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E. The Palladium-Catalysed Copper-Free Sonogashira Coupling of Isoindoline Nitroxides: A Convenient Route to Robust Profluorescent Carbon–Carbon Frameworks. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6* (17), 3135.
- (6) Morris, J. C.; Walsh, L. A.; Gomes, B. A.; Gimes, D.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E.; Blinco, J. P. Photo-Induced Proton Coupled Electron Transfer from a Benzophenone ‘Antenna’ to an Isoindoline Nitroxide. *RSC Adv.* **2015**, *5* (116), 95598–95603.
- (7) Chalmers, B. A.; Morris, J. C.; Fairfull-Smith, K. E.; Grainger, R. S.; Bottle, S. E. A Novel Protecting Group Methodology for Syntheses Using Nitroxides. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (88), 10382.
- (8) Eberhardt, M. K.; Colina, R. The Reaction of OH Radicals with Dimethyl Sulfoxide. A Comparative Study of Fenton’s Reagent and the Radiolysis of Aqueous Dimethyl Sulfoxide Solutions. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (5), 1071–1074.
- (9) Parham, W. E.; Piccirilli, R. M. Preparation of Arylbenzoic Acid. Reaction of Aryllithium Reagents with Phthalic Anhydride. *J. Org. Chem.* **1976**, *41* (7), 1268–1269.
- (10) Fieser, L. F.  $\beta$ -Methylanthraquinone: Anthraquinone, 2-Methyl-. In *Organic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003; pp 43–43.
- (11) Busfield, W.; Engelhardt, L.; Healy, P.; Jenkins, I.; Thang, S.; White, A. The Structures of the Free-Radical Scavenger 1,1,3,3-Tetramethylisoindolin-2-Yloxy, and of the Alkoxy Amine Derivative 5-(1,1,3,3-Tetramethylisoindolin-2-Yloxy)-1-Vinylpyrrolidin-2-One. *Aust. J. Chem.* **1986**, *39* (2), 357–365.
- (12) Nagashima, T.; Curran, D. P. Reactions of Tempo with Alkylsamarium and Other Organometallic Reagents. *Synlett* **1996**, *4*, 330–332.
- (13) Skene, W. G.; Belt, S. T.; Connolly, T. J.; Hahn, P.; Scaiano, J. C. Decomposition Kinetics, Arrhenius Parameters, and Bond Dissociation Energies for Alkoxyamines of Relevance in “Living” Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 9103–9105.
- (14) Gaudel-Siri, A.; Siri, D.; Tordo, P. Homolysis of *N*-Alkoxyamines: A Computational Study. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (2), 430–438.
- (15) Morris, J. Photosensitive Alkoxyamines: Synthesis and Photochemical Studies for Potential Application in Nitroxide Mediated Photopolymerization, Aix-Marseille Université, 2016.
- (16) Ananchenko, G. S.; Souaille, M.; Fischer, H.; Le Mercier, C.; Tordo, P. Decomposition of Model Alkoxyamines in Simple and Polymerizing Systems. II. Diastereomeric *N*-(2-Methylpropyl)-*N*-(1-Diethyl-Phosphono-2,2-Dimethyl-Propyl)-Aminoxy-Based Compounds. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, *40* (19), 3264–3283.

- (17) Li, I.; Howell, B. A.; Matyjaszewski, K.; Shigemoto, T.; Smith, P. B.; Priddy, D. B. Kinetics of Decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-Phenylethoxy)Piperidine and Its Implications on Nitroxyl-Mediated Styrene Polymerization. *Macromolecules* **1995**, 28 (19), 6692–6693.
- (18) Bosson, J. Photopolymérisation Radicalaire Contrôlée Par Les Nitroxydes : Synthèse d'alcoxyamines Photosensibles, Études Mécanistiques et Applications, Aix-Marseille Université, 2015.
- (19) Bolland, J. L.; Cooper, H. R. The Photo-Sensitized Oxidation of Ethanol. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1954**, 225 (1162), 405–426.
- (20) Tickle, K.; Wilkinson, F. Photoreduction of Anthraquinone in Isopropanol. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 1981.
- (21) Hamanoue, K.; Sawada, K.; Yokoyama, K.; Nakayama, T.; Hirase, S.; Teranishi, H. Photoreductions of  $\alpha$ -Chloroanthraquinones Followed by Photochemical Dehydrochlorination in Ethanol at Room Temperature. *J. Photochem.* **1986**, 33 (1), 99–111.
- (22) Oohora, K.; Kihira, Y.; Mizohata, E.; Inoue, T.; Hayashi, T. C(Sp<sup>3</sup>)–H Bond Hydroxylation Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Manganese Porphycene. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (46), 17282–17285.
- (23) Tatikolov, A. S.; Sklyarenko, V. I. Hydrogen Transfer from Ketyl Radicals to Nitroxides. *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim* **1990**, No. 5, 990.
- (24) Johnston, L. J.; Tencer, M.; Scaiano, J. C. Evidence for Hydrogen Transfer in the Photochemistry of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine N-Oxyl. *J. Org. Chem.* **1986**, 51 (14), 2806–2808.
- (25) Liu, F.; Yang, Z.; Yu, Y.; Mei, Y.; Houk, K. N. Bimodal Evans–Polanyi Relationships in Dioxirane Oxidations of Sp<sup>3</sup> C–H: Non-Perfect Synchronization in Generation of Delocalized Radical Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (46), 16650–16656.
- (26) Finn, M.; Friedline, R.; Suleman, N. K.; Wohl, C. J.; Tanko, J. M. Chemistry of the *t*-Butoxyl Radical: Evidence That Most Hydrogen Abstractions from Carbon Are Entropy-Controlled. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (24), 7578–7584.
- (27) Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley., 2012



## Chapitre 3 : Synthèse et études d'alcoxyamines Naph-TMIO

---

<b>I Synthèse d'alcoxyamines de type Naph-TMIO .....</b>	<b>132</b>
I.A Voie de synthèse du nitroxyde Naph-TMIO .....	132
I.B Préparation des alcoxyamines de type Naph-TMIO.....	138
<b>II Caractérisation des alcoxyamines de type Naph-TMIO .....</b>	<b>142</b>
II.A Études photo-physiques des alcoxyamines issues de Naph-TMIO .....	142
II.B Études photo-chimiques des alcoxyamines dérivées de Naph-TMIO .....	144
II.B.1 Détermination expérimentales de l'énergie de dissociation de liaison .....	144
II.B.2 RPE : principes et conditions .....	145
II.B.3 Étude de dissociation des alcoxyamines synthétisées .....	147
II.B.4 Effet radical persistant .....	149
II.B.5 Étude de stabilité du nitroxyde seul .....	151
II.B.6 Mise en évidence d'une décomposition sous irradiation intermittente .....	153
<b>III Tests de photopolymérisation .....</b>	<b>155</b>
<b>IV Bibliographie .....</b>	<b>158</b>

Ce chapitre concerne la famille des alcoxyamines TMIO portant le chromophore naphthalène. La première partie portera sur la synthèse de ces molécules. Dans la deuxième partie, nous étudierons le comportement de ces alcoxyamines sous irradiation lumineuse. Enfin, nous présenterons les résultats de tests de photopolymérisation qui ont été réalisés en présence d'alcoxyamine photosensible préalablement synthétisée.

## I Synthèse d' alcoxyamines de type Naph-TMIO

### I.A Voie de synthèse du nitroxyde Naph-TMIO

La synthèse du nitroxyde Naph-TMIO se déroule en 5 étapes (Schéma III-1) et à l'instar du chemin de synthèse pour l'AQ-TMIO, l'étape limitante est la tétraméthylation de l'imide benzylée **11**.

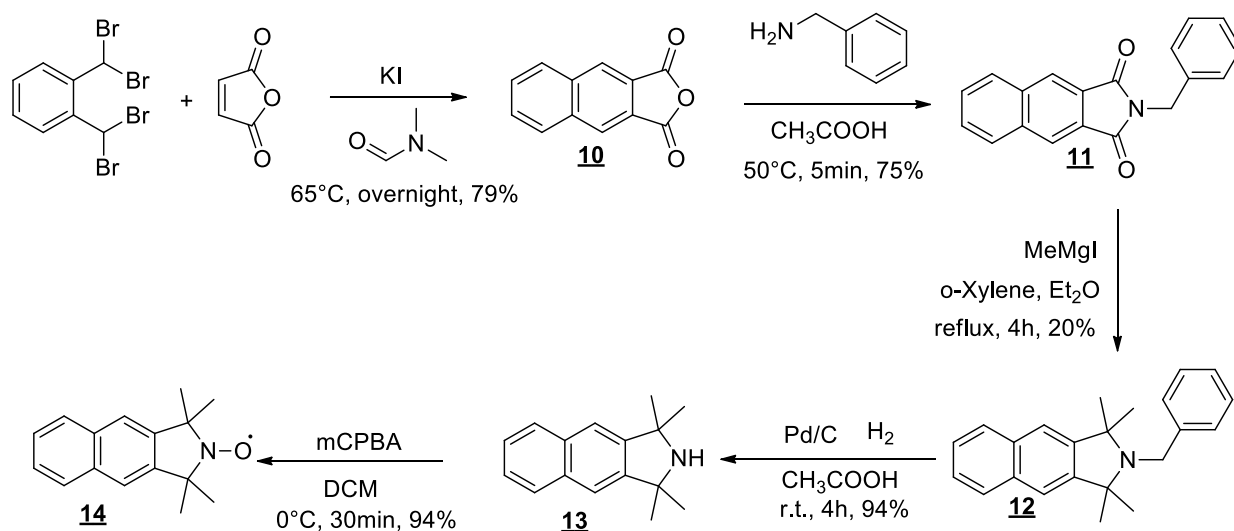


Schéma III-1 : Synthèse du nitroxyde Naph-TMIO

### Synthèse de Naph-TMIO

La condensation de l'anhydride maléique et l' $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tétrabromo-*o*-xylène en présence d'iodure de potassium forme l'anhydride 1,8-naphthalique **10** (Schéma III-2). Selon la méthode de Cava *et al*<sup>1</sup>, les trois réactifs sont dissous dans le DMF et le mélange réactionnel est chauffé à 65°C pendant 18h. Après traitement, l'anhydride **10** a été obtenu avec un rendement de 85%.

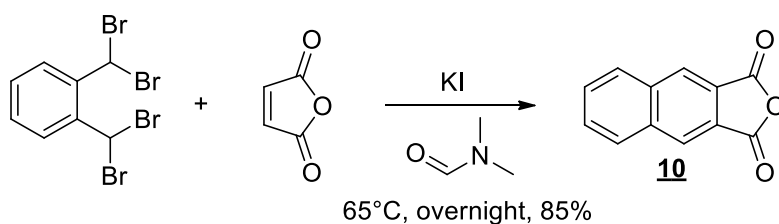


Schéma III-2 : Synthèse de l'anhydride 1,8-naphthalique **10**



En présence d'iodure de potassium, l' $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tétrabromo-*o*-xylène forme du dibromo-*o*-quinodiméthane par élimination concertée de deux atomes de brome, qui réagit avec l'anhydride maléique pour former **10**.

Comme déjà reporté dans la littérature<sup>2</sup>, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'anhydride 1,8-naphthalique **10** isolé après colonne chromatographique sur gel de silice montre la condensation effective de l'anhydride maléique et du xylène tétrabromée par la présence des 3 pics caractéristiques des 6 atomes d'hydrogène des cycles aromatiques (Figure III-1).

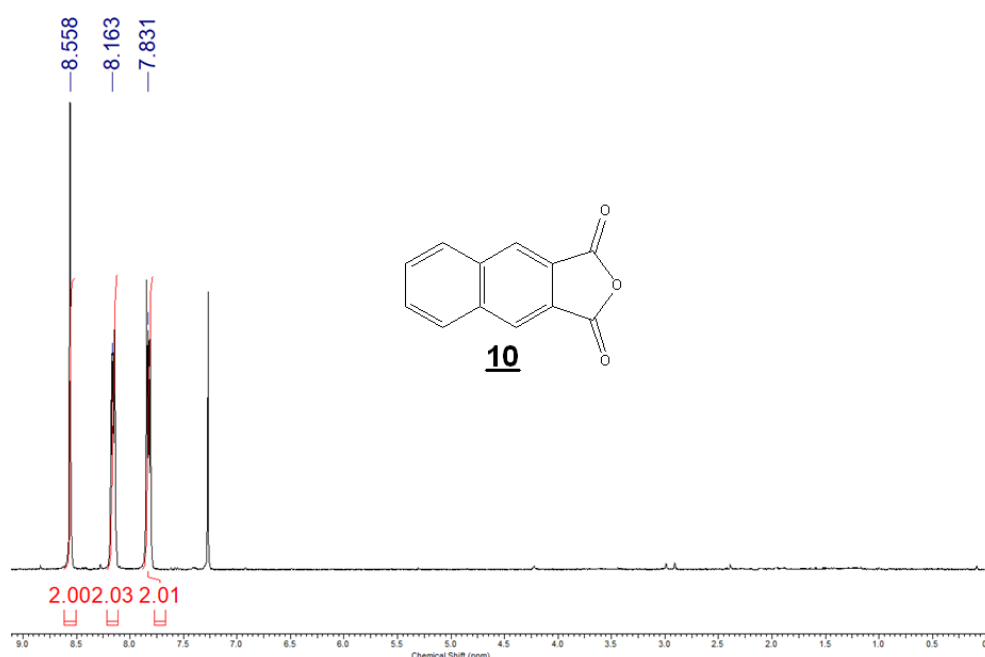


Figure III-1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'anhydride 1,8-naphthalique **10**

La condensation de l'anhydride 1,8-naphthalique **10** avec de la benzylamine dans l'acide acétique donne l'imide correspondant **11**. La benzylamine est additionnée en goutte à goutte à une solution d'anhydride **10**. En quelques minutes d'agitation, l'imide **11** est obtenu après traitement avec un rendement de 60% (Schéma III-3).

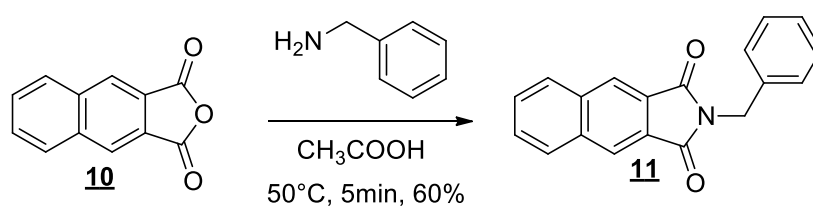


Schéma III-3 : Synthèse de l'imide **11**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'imide **11** isolé par chromatographie sur gel de silice (Figure III-2) montre bien l'apparition des atomes d'hydrogène en  $\alpha$  de l'azote à 4.92 ppm et les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques relatifs au groupe benzyle, comme indiqué dans la littérature<sup>3</sup>.

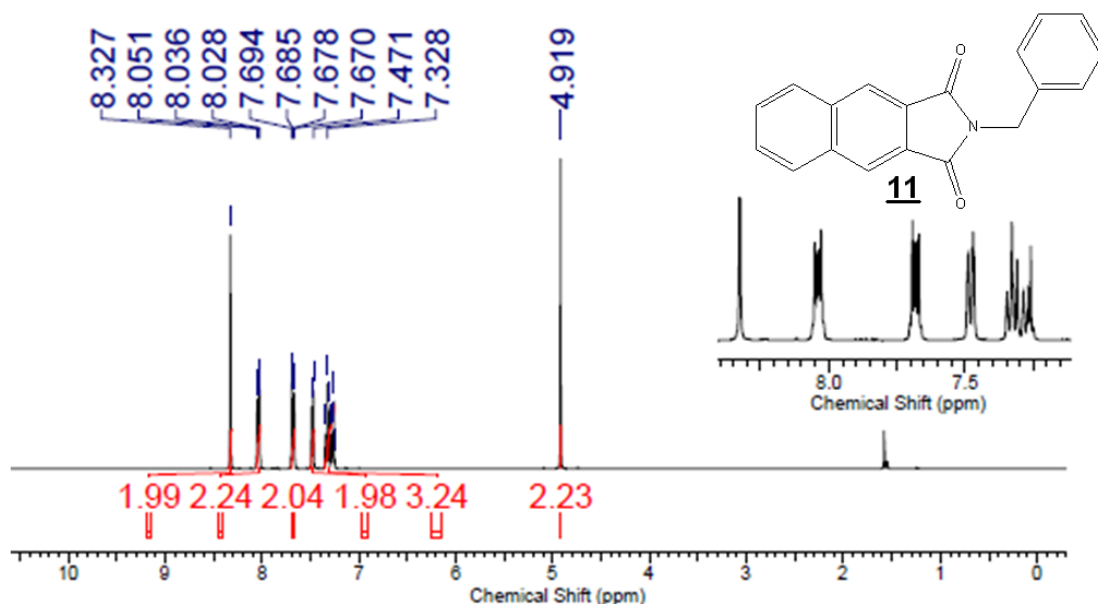


Figure III-2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la condensation de l'anhydride 1.8-naphthalique **10** avec de la benzylamine

La tétraméthylation de l'imide **11**, suivant la méthode développée par Griffiths *et al*<sup>4</sup>, utilise un excès de bromure de méthylmagnésium pour générer l'isoindoline **12** avec un rendement de 20% (Schéma III-4).

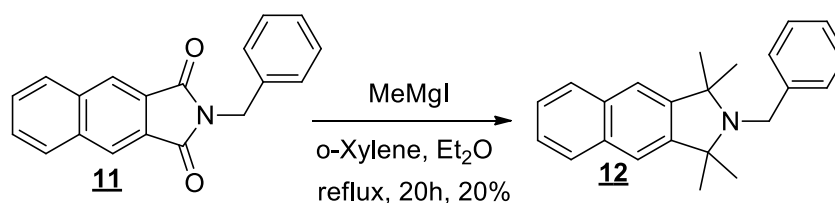


Schéma III-4 : Tétraméthylation par réaction de Grignard

Cette étape est également l'étape limitante de cette voie de synthèse. Le tableau suivant résume les différentes expériences réalisées pour tenter d'améliorer le rendement de cette réaction (Tableau III-1).

Expériences	Temps (h)	Ordre d'addition	Temp. d'addition (°C)	Temp. de réaction (°C)	Solvant	Eq. MeMgl	Micro-ondes	Rendement (%)
1	4.5	MeMgl <sup>A</sup> sur <u>1</u>	120	150	Xylène	6		5
2	20	MeMgl <sup>A</sup> sur <u>1</u>	120	150	Xylène	8		12
3	20	MeMgl <sup>B</sup> sur <u>1</u>	RT (30°C)	150	Xylène	6		20
4	4.5	MeMgl <sup>B</sup> sur <u>1</u>	RT (~30°C)	170	t-BuBz	6		16
5	4.5	<u>1</u> sur MeMgl <sup>B</sup>	RT (30°C)	150	Xylène	6		15
6	0.5	MeMgl <sup>B</sup> sur <u>1</u>	RT (30°C)	70	Xylène	6	150W	11

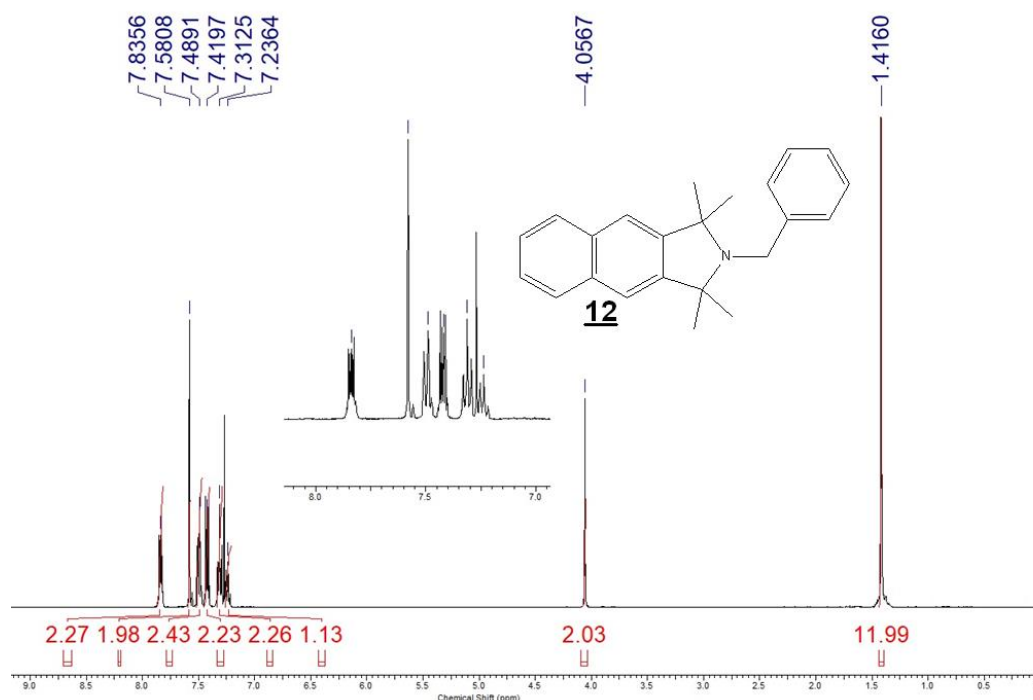
<sup>A</sup> L'éther a été distillé après ajout du réactif de Grignard

<sup>B</sup> Le MeMgl a été concentré par distillation avant d'être utilisé.

**Tableau III-1 : Optimisation des conditions de réaction de la réaction de Grignard pour l'obtention de 12**

À nouveau, les meilleures conditions sont de, d'abord, concentrer avec soin la solution d'iodure de méthylmagnésium, puis de la diluer avec de l'*o*-xylène sec et d'ajouter cette solution à une solution d'imide 11 à 30°C dans l'*o*-xylène sec et de chauffer à 150°C (entrée 3 du tableau III-1).

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de l'isoindoline 12 isolée par colonne chromatographique montre le signal caractéristique à 1.42 ppm qui intègre pour 12 atomes d'hydrogène des 4 groupements méthyle du cycle à 5 chaînons (Figure III-3).



**Figure III-3 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'isoindoline 12**

L'hydrogénation de l'isoindoline **12**, à température ambiante, en présence de palladium sur charbon activé dans l'acide acétique glacial, permet de déprotéger l'amine pour générer l'amine secondaire **13** avec un rendement de 95% (Schéma III-5).

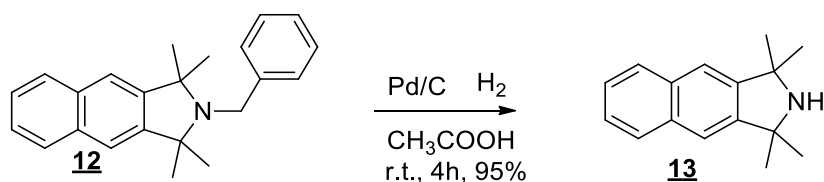


Schéma III-5 : Hydrogénation de l'isoindoline **12**

Cette hydrogénation est réalisée dans un montage de Parr sous une pression de 4 bars d'hydrogène et sous agitation.

La superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  de **12** et de **13** montre la disparition des pics relatifs au groupe benzyle et l'apparition du pic correspondant à l'amine secondaire du composé **13** (Figure III-4).

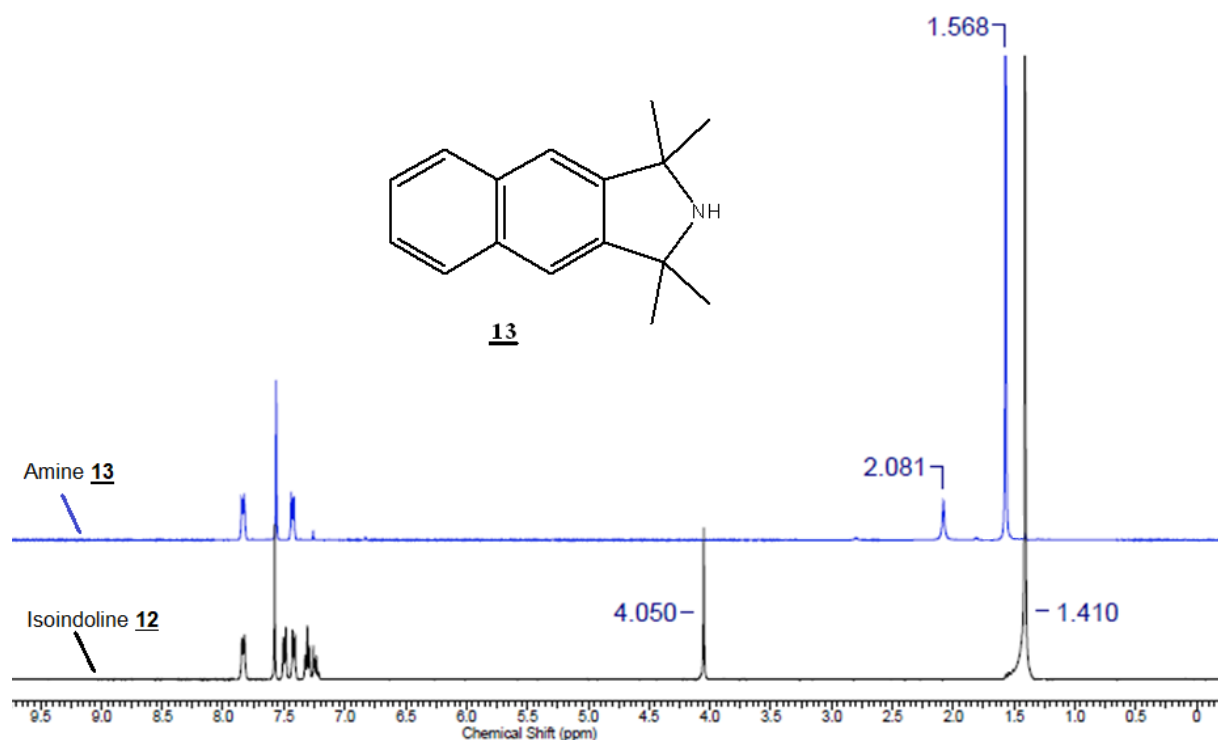


Figure III-4 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de **12** (-) et **13** (-)

Inspirée par la méthode de Morris *et al.*<sup>5</sup>, l'oxydation de l'amine secondaire **13** par le *m*-CPBA dans le dichlorométhane, dans un bain d'eau glacée génère le nitroxyde Naph-TMIO **14** qui est obtenu après traitement, avec un rendement de 94% (Schéma III-6).

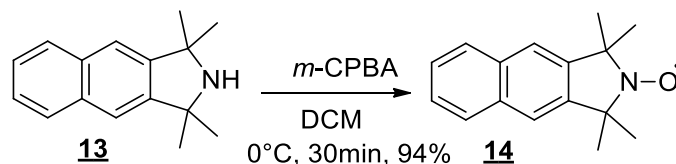


Schéma III-6 : Oxydation de l'isoindoline **13**

Le spectre RPE du nitroxyde Naph-TMIO **14** est composé également de 3 raies caractéristiques en raison d'un couplage avec l'atome d'azote avec une constante  $a_N = 1.40$  mT (Figure III-5 a). De même, les raies RPE s'affinent lorsque la solution du nitroxyde est dégazée par de l'argon et laisse apparaître le couplage de l'électron célibataire avec les atomes de  $^{13}\text{C}$  en position  $\alpha$  de l'atome d'azote ( $a^{13}\text{C} = 0.64$  mT) (Figure III-5 b)).

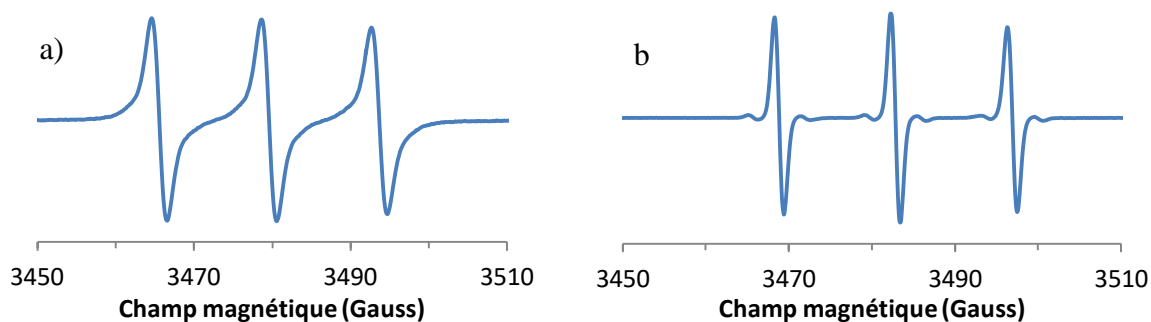


Figure III-5 : Spectres RPE du nitroxyde Naph-TMIO **14** (a) en présence et (b) en absence d'oxygène

Le spectre infrarouge du nitroxyde Naph-TMIO **14** a été mesuré (Figure III-6). Un pic à  $752\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué aux cycles benzéniques disubstitués du chromophore.

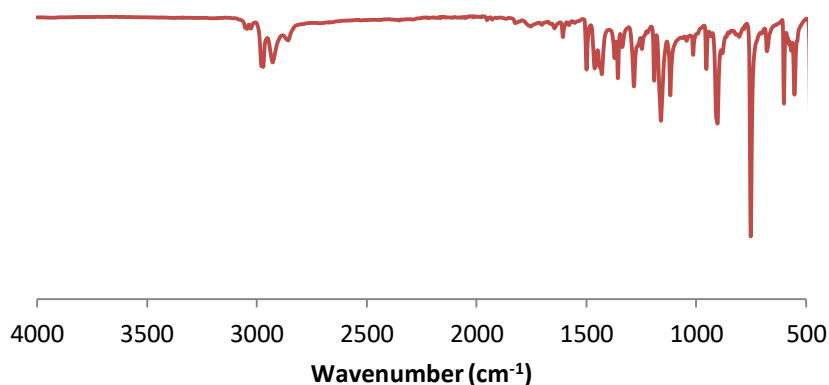
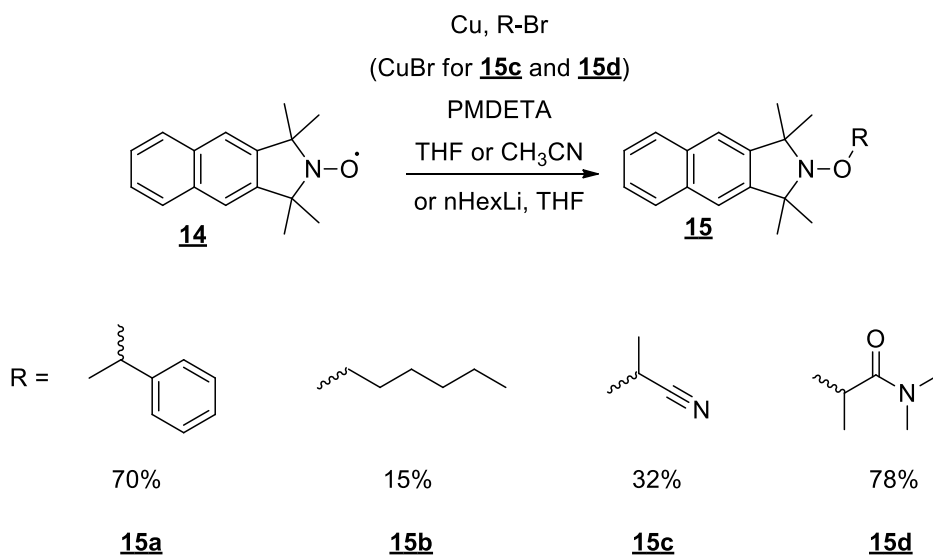


Figure III-6 : Spectre IR du nitroxyde Naph-TMIO

### I.B Préparation des alcoxyamines de type Naph-TMIO

Une fois le nitroxyde Naph-TMIO **14** synthétisé, il est possible de préparer une série d'alcoxyamines cibles. Comme précédemment, deux voies ont été utilisées : soit par des réactions d'ATRA en présence de cuivre avec des bromures d'alkyle correspondants, soit par l'utilisation d'un organolithien. Comme présenté dans la première partie de ce chapitre, sous atmosphère inerte, du cuivre, du bromure de cuivre (seulement pour **15c** et **15d**) et le nitroxyde Naph-TMIO **14** sont dissous dans du THF ou de l'acétonitrile préalablement dégazé. De l'amine PMDETA est ensuite ajoutée au milieu réactionnel en goutte à goutte suivie de l'addition du bromure d'alkyle correspondant au fragment souhaité. Nous avons utilisé le (1-bromoéthyl)benzène, le 2-bromopropanenitrile et 2-bromo-*N,N*-diméthylpropanamide pour obtenir les alcoxyamines Naph-TMIO-Sty **15a**, Naph-TMIO-Propanenitrile **15c** et Naph-TMIO-DMPA **15d** avec des rendements de 70%, 32% et 78% (Schéma III-7).

Nous avons utilisé le *n*-hexyl lithium dans l'hexane pour obtenir Naph-TMIO-Hex **15b** selon la méthode développée par Curran<sup>6</sup>. L'organolithien additionné à froid (-78°C) à une solution de nitroxyde Naph-TMIO permet l'obtention de l'alcoxyamine correspondante après agitation à température ambiante pendant 18h et ce, avec un rendement de 15% après purification par colonne chromatographique (Schéma III-7).

Schéma III-7 : Synthèse des alcoxyamines **15a-d**

Comme expliqué dans le premier chapitre, ces fragments ont été choisis pour pouvoir étudier le comportement de leurs alcoxyamines correspondantes sous irradiation lumineuse : le fragment styryle permet de mieux appréhender le comportement du styrène, l'hexylique pour l'éthylène, le propanenitrile pour l'acrylonitrile et le diméthylpropanamide pour le *N,N*-diméthylacrylamide. En effet, ces monomères mènent à l'obtention de polymères dont les applications sont nombreuses.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C montrent les signaux caractéristiques des alcoxyamines synthétisées. En effet, les spectres <sup>1</sup>H montrent à chaque fois l'atome d'hydrogène porté par le carbone tertiaire en α de l'oxygène (**15a** à 4.91 ppm, **15c** à 4.76 ppm, **15d** à 4.91 ppm) (Figure III-7). Il est possible de remarquer pour le fragment **15d** que les deux groupements méthyle ne sont pas équivalents d'où l'observation de deux pics qui intègrent chacun pour 3 atomes d'hydrogène à 3.01 ppm et à 3.17 ppm.

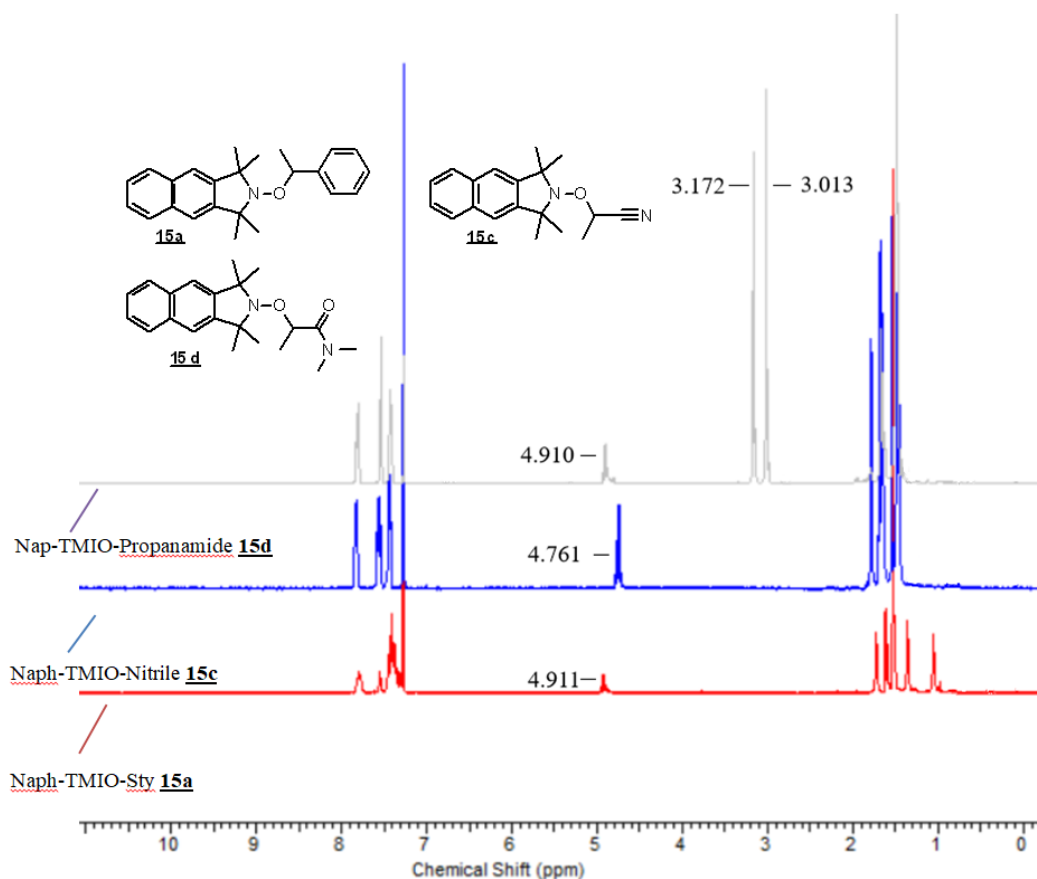


Figure III-7 : Spectres RMN <sup>1</sup>H de **15a**, **15c** et **15d**

Les spectres <sup>13</sup>C (Figure III-8) montrent également des pics caractéristiques : par exemple, le carbone en  $\alpha$  de l'oxygène se retrouve à 83.65 ppm pour **15a**, 70.75 ppm pour **15c** et 79.18 ppm pour **15d**. De plus, pour **15d**, le pic à 173.16 ppm correspond au carbone C(O)-NO.



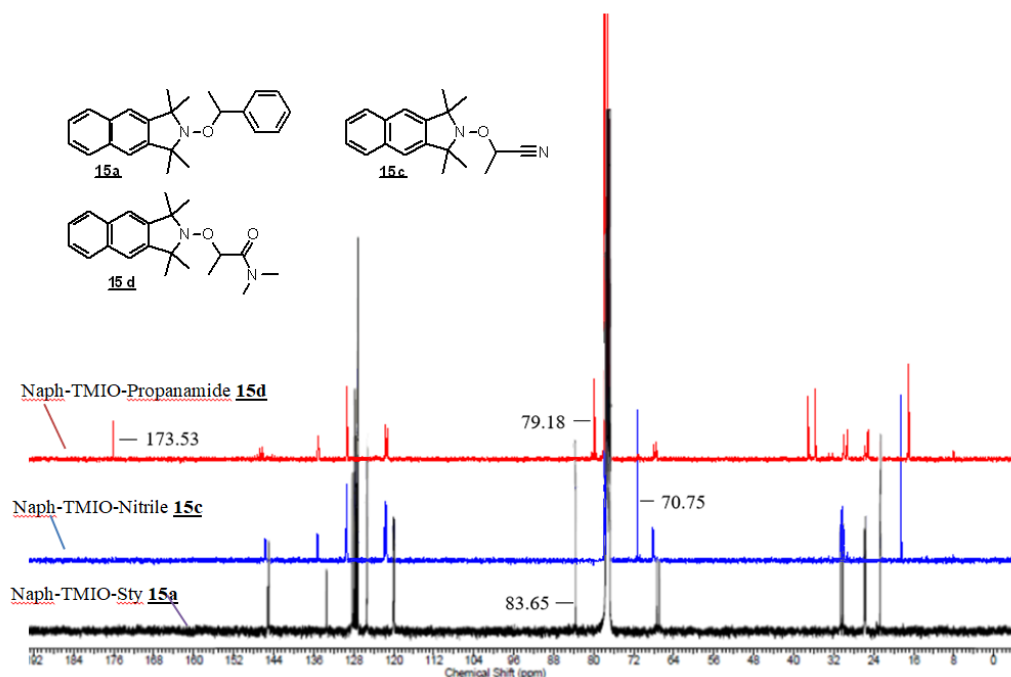


Figure III-8 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de **15a**, **15c** et **15d**

De même, les spectres IR des alcoxyamines permettent d'observer les principales fonctions des alcoxyamines obtenues. Ainsi, le pic caractéristique pour l'alcoxyamine **15c** portant le fragment propanenitrile est retrouvé à  $2248\text{ cm}^{-1}$  et celui pour le fragment diméthylpropanamide **15d** à  $1645\text{ cm}^{-1}$  (Figure III-9).

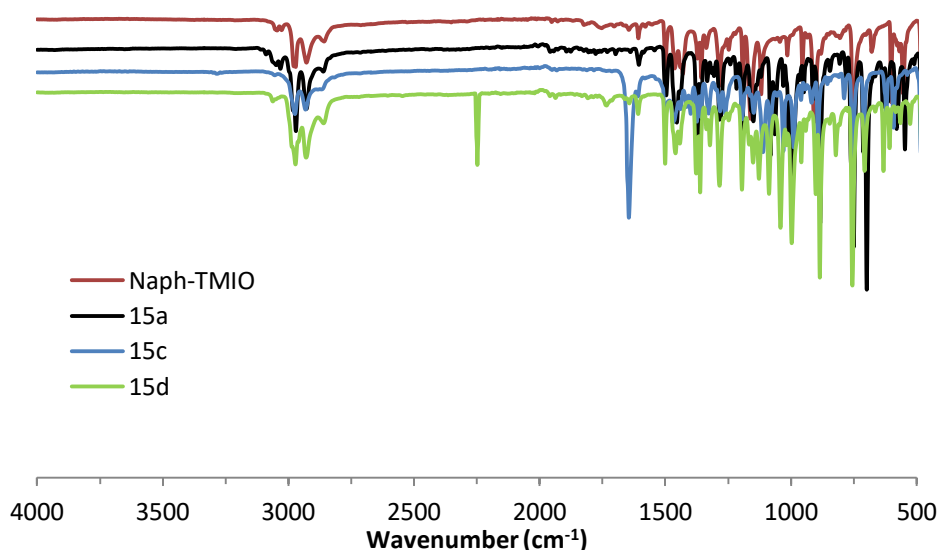


Figure III-9 : Spectres IR du nitroxyde Naph-TMIO et des alcoxyamines **15a**, **15c** et **15d** correspondantes

## II Caractérisation des alcoxyamines de type Naph-TMIO

### II.A Études photo-physiques des alcoxyamines issues de Naph-TMIO

Les spectres d'absorption UV-Visible du nitroxyde Naph-TMIO et des alcoxyamines correspondantes ont été mesurés pour étudier l'influence de la structure TMIO (et des alcoxyamines correspondantes) incorporée dans la structure du chromophore par rapport aux propriétés du chromophore naphthalène seul. Ces spectres d'absorption UV-visible sont par ailleurs utiles pour adapter au mieux les longueurs d'onde d'irradiation dans le cadre de l'étude photo-chimique de la photodissociation des alcoxyamines.

L'absorption UV/visible des alcoxyamines dérivées du nitroxyde Naph-TMIO montre que la nature des fragments des alcoxyamines a peu d'incidence sur les propriétés d'absorption (Figure III-10).

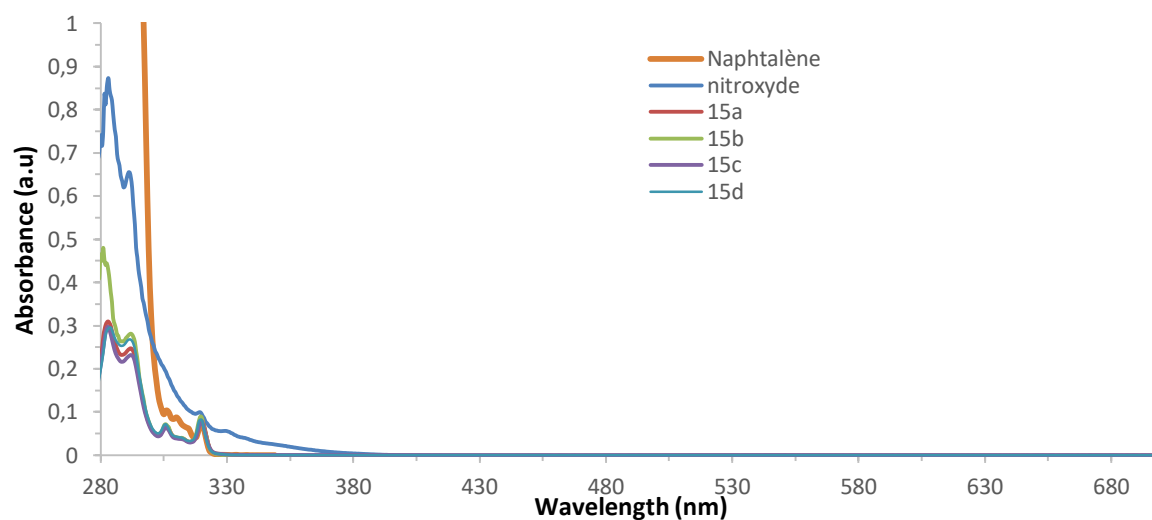


Figure III-10 : Spectres UV du nitroxyde Naph-TMIO et des alcoxyamines correspondantes

Nous pouvons cependant noter un effet hypsochrome du fragment alkyle sur l'absorption des alcoxyamines par rapport à celle du nitroxyde (Figure III-11). Cet effet peut être lié à la disparition de l'absorption de la fonction nitroxyde. Mais en observant les signaux autour de 319nm, les propriétés d'absorption des alcoxyamines naphthalène sont proches de celles du chromophore parent (Figure III-11).

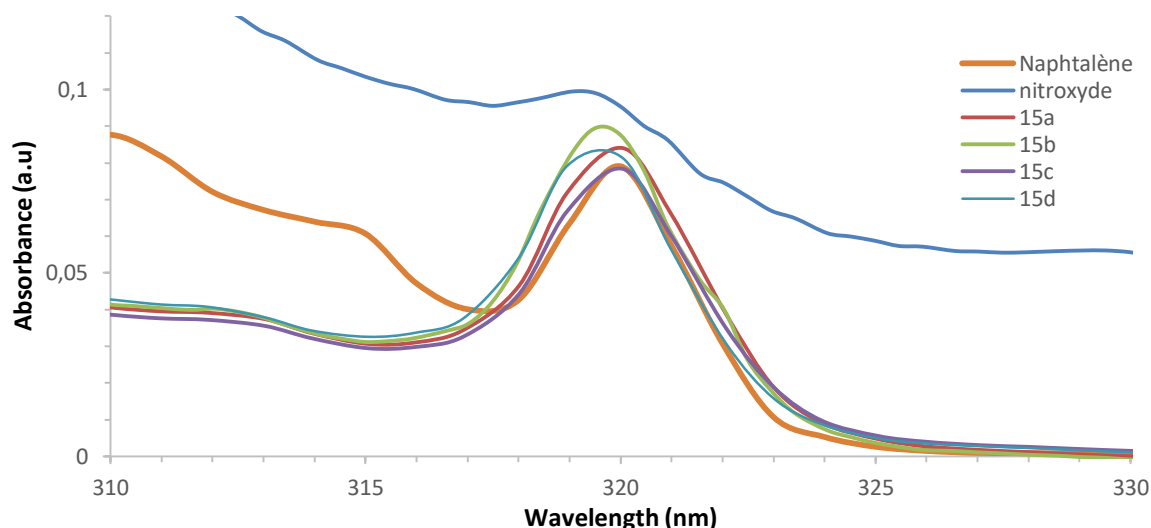


Figure III-11 : Zoom autour de 319 nm sur les spectres UV du nitroxyde Naph-TMIO et des alcoxyamines correspondantes

Des solutions à différentes concentrations des alcoxyamines synthétisées ont été soumises au spectromètre UV-Visible ce qui permet d'accéder à leurs coefficients d'extinction molaire à 319 nm répertoriés dans le tableau III-2. En effet, l'absorbance permet d'accéder au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  à l'aide de la formule de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon lc$$

Avec  $A$  = absorbance à une longueur d'onde donnée,

$\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde,

$l$  = largeur de la cuve,  $c$  = concentration du photoamorceur dans la solution

Puisque les spectres UV des différentes alcoxyamines se ressemblent, leurs valeurs de coefficient d'extinction molaire devraient être de même grandeur. Les coefficients d'extinction molaires ont été calculés pour une concentration de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La longueur d'onde de calcul des coefficients d'extinction molaire a été choisie à 319 nm puisque le chromophore naphtalène présente une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  à cette longueur d'onde.

Les alcoxyamines présentent une bande d'absorption à 319 nm à laquelle ont été déterminés leurs coefficients d'extinction molaire. Ces coefficients sont du même ordre de grandeur (Tableau III-2). En effet, les structures étant proches les unes des autres, il n'est pas surprenant que leur comportement sous irradiation lumineuse soit semblable.



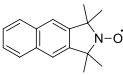
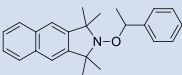
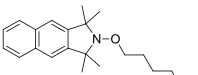
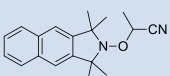
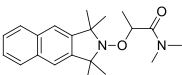
Composés	<i>tert</i> -Butylbenzène	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (mol.L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
	319	110
	319	960
 <b><u>14</u></b>	319	925.09
 <b><u>15a</u></b>	319	865.47
 <b><u>15b</u></b>	319	813.41
 <b><u>15c</u></b>	319	960.35
 <b><u>15d</u></b>	319	795.16

Tableau III-2 : Coefficients d'extinction molaire de différentes alcoxyamines naphthalène

## II.B Études photo-chimiques des alcoxyamines dérivées de Naph-TMIO

### II.B.1 Détermination expérimentales de l'énergie de dissociation de liaison

Pour les 4 mêmes fragments, des expériences de dissociation par voie thermique ont été également réalisées par spectroscopie RPE. Ces expériences permettent d'obtenir indirectement l'énergie de dissociation de la liaison NO-C à partir de la mesure de la constante de dissociation  $k_d$  de chaque alcoxyamine synthétisée. Grâce à la loi d'Arrhénius, l'énergie d'activation est alors accessible par calcul (équation indiquée dans le chapitre précédent). De plus, le postulat de Hammond indique que pour deux états qui se succèdent dans un processus réactionnel et qui sont proches en structure seront proches en énergie et réciproquement. Ainsi, en calculant les énergies d'activation nécessaires à l'homolyse de chaque alcoxyamine, il nous est possible d'établir une corrélation entre l'énergie d'activation et les BDE à l'état fondamental afin de comparer le comportement de chaque alcoxyamine.

Ces études thermiques montrent que les BDE des alcoxyamines naphthalène de type propanamide **15d** (BDE = 142.2 kJ.mol<sup>-1</sup>) et propanenitrile **15c** (BDE = 137.5 kJ.mol<sup>-1</sup>) sont

nettement supérieures aux valeurs des alcoxyamines de type styryle **15a** (BDE = 133.2 kJ.mol<sup>-1</sup>) et (méth)acrylique<sup>7</sup> (BDE = 128.82 kJ.mol<sup>-1</sup>) (Tableau III-3). En comparaison (et pour rappel), la valeur calculée de la BDE pour l'alcoxyamine TMIO styryle<sup>8</sup> est de 116 kJ.mol<sup>-1</sup>.

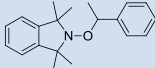
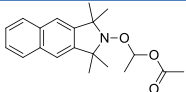
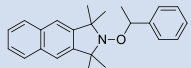
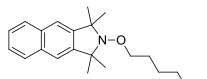
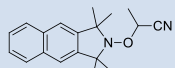
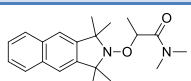
Compound	In <i>tert</i> -Butylbenzene (kJ.mol <sup>-1</sup> )
	116
	128.82 <sup>7</sup>
 <b>15a</b>	133.2
 <b>15b</b>	-
 <b>15c</b>	137.5
 <b>15d</b>	142.2

Tableau III-3 : Valeurs de BDE des alcoxyamines issues de Naph-TMIO

## II.B.2 RPE : principes et conditions

Pour rappel, un spectre RPE du nitroxyde TMIO montre un signal composé de 3 raies dues au couplage avec l'atome d'azote ( $a_N = 1.4$  mT) (Figure III-12).

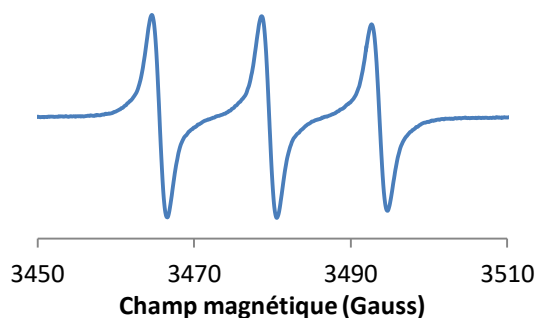


Figure III-12 : Spectre RPE de Naph-TMIO **14**

Comme pour les études du nitroxyde AQ-TMIO et de ses alcoxyamines dérivées, les 3 mêmes sources de lumière ont été utilisées pour étudier l'homolyse de ces alcoxyamines : une source UV couvrant une large gamme allant de 250 à 450 nm, une source à 360 nm (UVA) et une source de lumière visible dont la gamme s'étend de 375 à 700 nm (figure III-13).

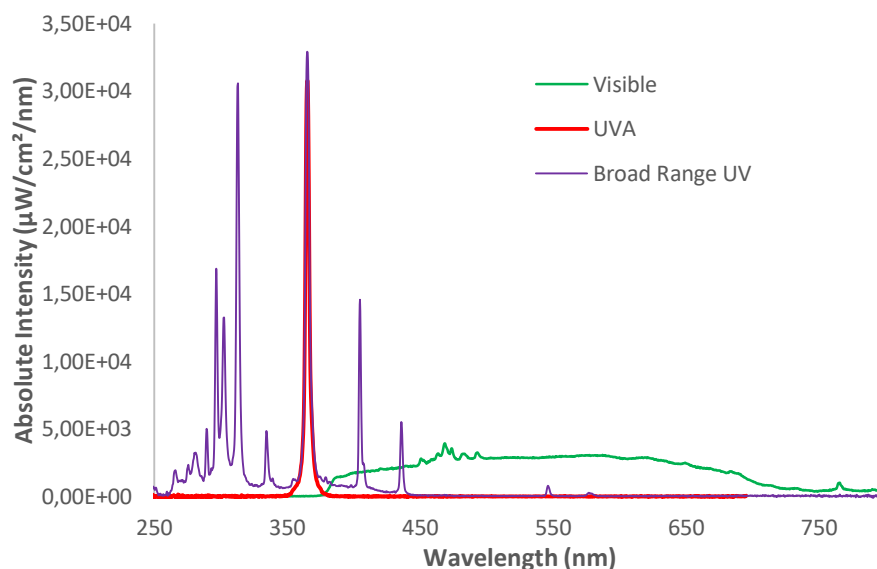


Figure III-13 : Spectres d'émission des sources utilisées (Visible, UVA et large gamme UV)

Toutes les études ont été réalisées dans le *tert*-butylbenzène dans des tubes de RMN standardisés à une concentration de  $1.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pour toutes les alcoxyamines dérivées de Naph-TMIO. La réactivité de l'alcoxyamine Naph-TMIO-Sty **15a** a été étudiée sous l'irradiation lumineuse des 3 sources de lumière présentées auparavant (Figure III-14).

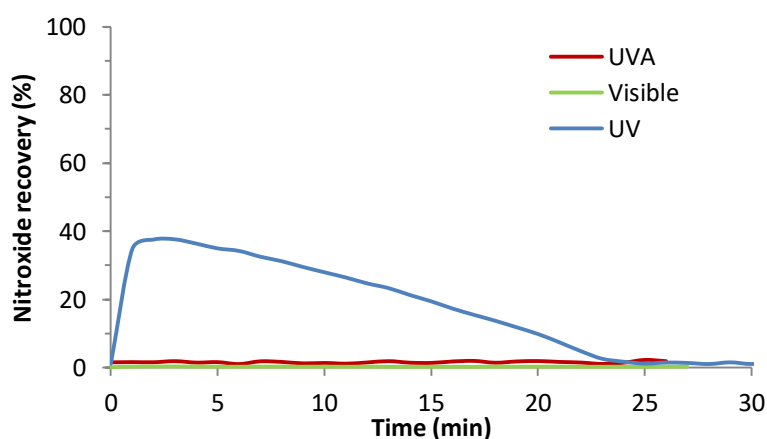


Figure III-14 : Photodissociation de l'alcoxyamine **15a** sous irradiation de lumière UVA, UV large et Visible

Dans les mêmes conditions d'irradiation qu'avec l'alcoxyamine AQ-TMIO-Sty, aucun signal n'est observé sous irradiation visible ( $3,2 \cdot 10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$ ) et à 360 nm (UVA à  $1,06 \cdot 10^5 \mu\text{Watt.cm}^{-2}$ ). En revanche, sous une large gamme d'UV, le signal RPE croît très rapidement et un maximum (38%) est observé dès la 2<sup>ème</sup> minute. L'intensité du signal (et donc la concentration en nitroxyde) diminue ensuite très rapidement au cours du temps et devient nulle au bout de 25 minutes. En observant la superposition des spectres d'émission des sources lumineuses et des spectres d'absorption UV/Visible de **15a**, il apparaît clairement qu'il n'y a aucune superposition au-delà de 325 nm. Ceci explique l'absence de réaction d'homolyse lors d'irradiation à 360 nm et dans le visible. D'autre part, il apparaît que l'intensité lumineuse est un paramètre important agissant sur la stabilité du nitroxyde. Lorsque l'intensité lumineuse est divisée par 40 ( $8,34 \cdot 10^3 \mu\text{W.cm}^{-2}$  au lieu de  $3,32 \cdot 10^5 \mu\text{W.cm}^{-2}$ ), l'homolyse s'effectue pratiquement à la même vitesse mais le nitroxyde perdure dans le temps (Figure III-15). Nous remarquons donc que le nitroxyde n'est pas stable à une haute intensité, provoquant sa décomposition.

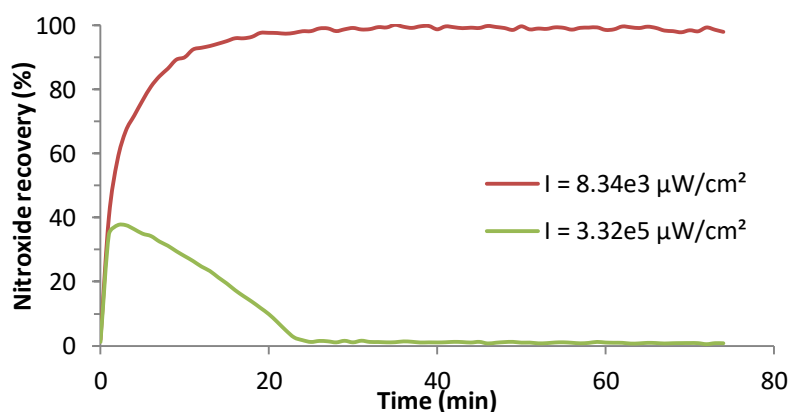


Figure III-15 : Photodissociation de l'alcoxyamine **15a** sous irradiation de lumière UV

Par la suite, les échantillons sont alors étudiés sous irradiation par la lampe à large gamme de longueurs d'onde dans l'UV à une intensité de  $8,34 \cdot 10^3 \mu\text{W.cm}^{-2}$ .

### II.B.3 Étude de dissociation des alcoxyamines synthétisées

La figure suivante (Figure III-16) montre la dissociation des alcoxyamines **15b**, **15c** et **15d** suivie par spectroscopie RPE pendant 4h comparé à la dissociation de **15a** dans les mêmes conditions.

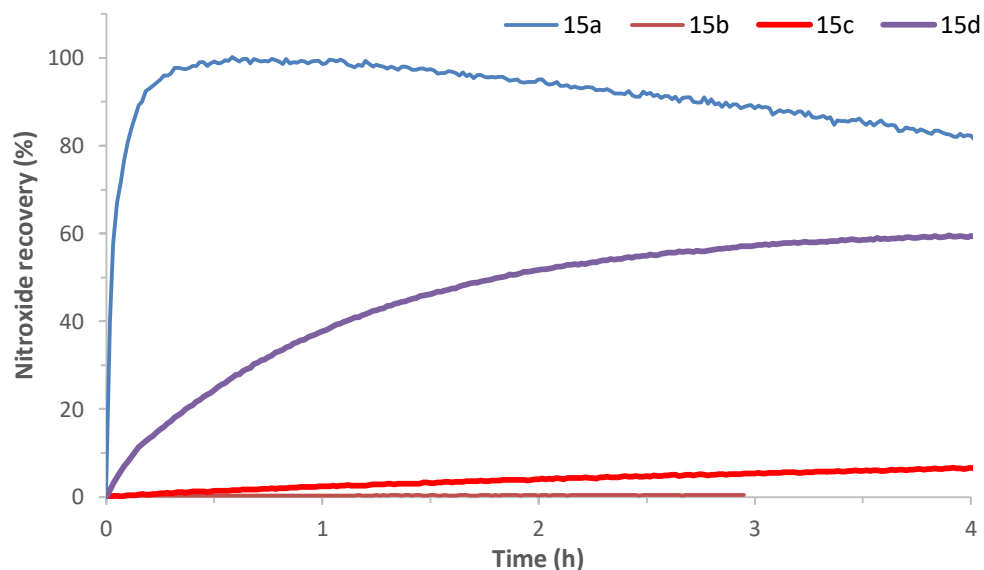


Figure III-16 : Photodissociation d'alcoxyamines Naph-TMIO **15a-d** ( $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous lumière UV à  $8,34 \cdot 10^3 \mu\text{W.cm}^{-2}$

Dans ces conditions, l'alcoxyamine **15a** peut se dissocier de façon quantitative mais la concentration en nitroxyde décroît (perte de 18% au bout de 4 heures). Fait remarquable, les alcoxyamines **15d** et **15c** s'homolysent également. Cependant la conversion n'est que 60% pour **15d** après 4h et la rupture homolytique de l'alcoxyamine **15c** n'est que 10% au bout de 8 heures. Par ailleurs, l'alcoxyamine **15b** portant le fragment hexyle ne montre aucun signe de décomposition sous irradiation UV même au bout de 3h (tableau III-4).

Expériences	Maximum atteint (%)	Au bout de :	Puis perte de :
<b>15a</b>	100	25 min	18% après 4h
<b>15b</b>	0	3h	-
<b>15c</b>	6,5	4h	-
<b>15d</b>	60	4h	-

Tableau III-4 : Récapitulatif de la photodissociation des alcoxyamines **15a-d**

Le résultat obtenu avec **15a** est particulièrement intéressant car il montre une homolyse totale de l'alcoxyamine et une grande stabilité du nitroxyde (sous certaines conditions d'intensité lumineuse).

Des études précédentes<sup>9</sup> réalisées sur les alcoxyamines **ALC6** et **ALC7** dont le nitroxyde linéaire est un équivalent du TIPNO et portant le chromophore naphthalène (Figure



III-17) ont montré que si la rupture homolytique semble rapide i) le rendement d'homolyse est en comparaison faible (ALC6 atteint 40% de dissociation et ALC7 50% après 5min d'irradiation) et ii) la stabilité des nitroxydes générés est faible (reste 10% de nitroxyde dans le milieu après 2 heures d'irradiation) (Tableau III-5). Par comparaison avec notre structure, nous remarquons donc une meilleure stabilité à l'aide du nitroxyde cyclique.

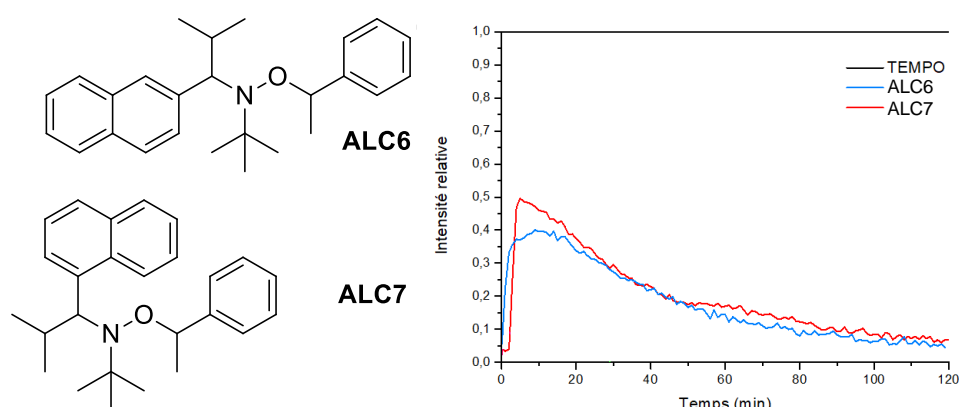


Figure III-17 : Alcoxyamines ALC6 et ALC7 et dissociation photochimique des alcoxyamines ALC6 et ALC7 sous irradiation UV à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le *tert*-butylbenzène<sup>9</sup>

Expériences	Maximum atteint (%)	Au bout de :	Puis perte de
ALC6	40	5 min	30% après 2h
ALC7	50	5 min	40% après 2h

Tableau III-5 : Récapitulatif de la dissociation photochimique des alcoxyamines ALC6 et ALC7 sous irradiation UV

#### II.B.4 Mise en évidence de l'effet radical persistant

Le signal RPE est suivi au cours du temps (Figure III-18). Dans ces conditions, nous observons dès le début de l'irradiation qu'une petite quantité de nitroxyde se forme en raison vraisemblablement de la présence d'oxygène résiduel et d'une dimérisation (en début du processus) du radical alkyle. L'introduction d'oxygène dans la solution sous irradiation induit une brusque augmentation du signal RPE traduisant qu'en l'absence d'oxygène comme piège, le nitroxyde et le radical styryle formés peuvent établir un équilibre dynamique, sous irradiation lumineuse, entre espèces radicalaires et alcoxyamine. La quantité de nitroxyde n'augmente pas tant que de l'air n'est pas introduit dans le milieu montrant ainsi ce régime d'équilibre et l'effet radical persistant sous irradiation lumineuse et que la dissociation de l'alcoxyamine **15a** est bien réversible sous des conditions désoxygénées. Cependant, il

apparaît que la conversion en nitroxyde après introduction d'oxygène soit fonction du temps passé sous irradiation en absence d'O<sub>2</sub>. Le rendement n'est que de 90% ou 35% après une ou trois heures d'irradiation (Tableau III-6).

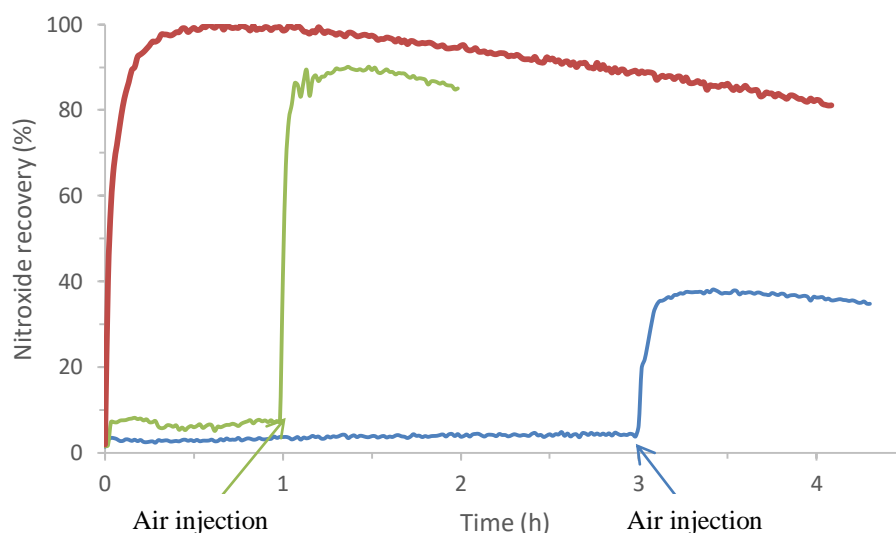


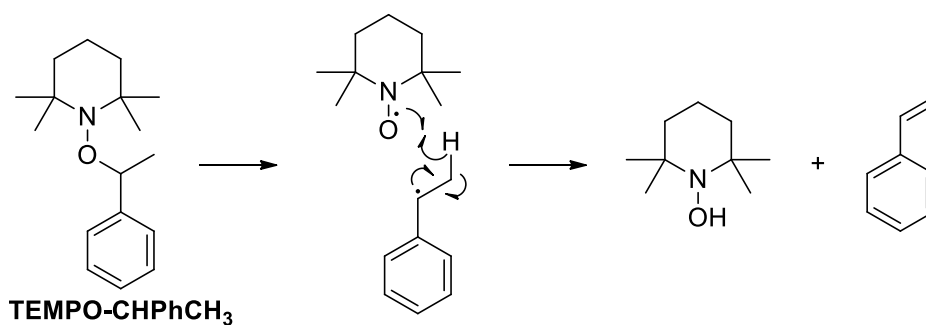
Figure III-18 : Mise en évidence de l'effet radical persistant de l'alcoxyamine **15a** (à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le *tert*-butylbenzène) sous irradiation lumineuse UV large (à  $8,34 \cdot 10^3$  μW.cm<sup>-2</sup>)

Comme pour AQ-TMIO-Sty **9a**, la concentration finale en nitroxyde après introduction d'air n'atteint jamais la concentration maximale possible et plus l'introduction d'air est retardée, plus la concentration maximale après introduction est abaissée.

Expériences	Injection d'air	Maximum atteint (%)
1	0 min	100
2	1h	90
3	3h	35

Tableau III- 6 : Récapitulatif de l'étude de l'effet radical persistant de l'alcoxyamine **15a**

Le phénomène observé ici peut être à nouveau expliqué par l'élimination radicalaire d'un alcène directement à partir de l'alcoxyamine avec formation d'une hydroxylamine, phénomène présenté dans le chapitre précédent et remarqué par Priddy<sup>10</sup> sur l'exemple du TEMPO-CHPhCH<sub>3</sub> (Schéma III-8). Notre alcoxyamine pourrait également suivre cette voie de décomposition et générer du styrène et de l'hydroxylamine.

Schéma III-8 : Mécanisme proposé pour la décomposition de TEMPO-CHPhCH<sub>3</sub>

### II.B.5 Étude de stabilité du nitroxyde seul

L'observation du comportement du nitroxyde seul Naph-TMIO **14** sous irradiation lumineuse en présence ou en absence d'oxygène montre que la présence de ce dernier a peu d'influence sur la stabilité du nitroxyde dans ces conditions. La décroissance du signal RPE est faible (8% après 4h) (Figure III-19) traduisant une bonne stabilité du nitroxyde dans ces conditions.

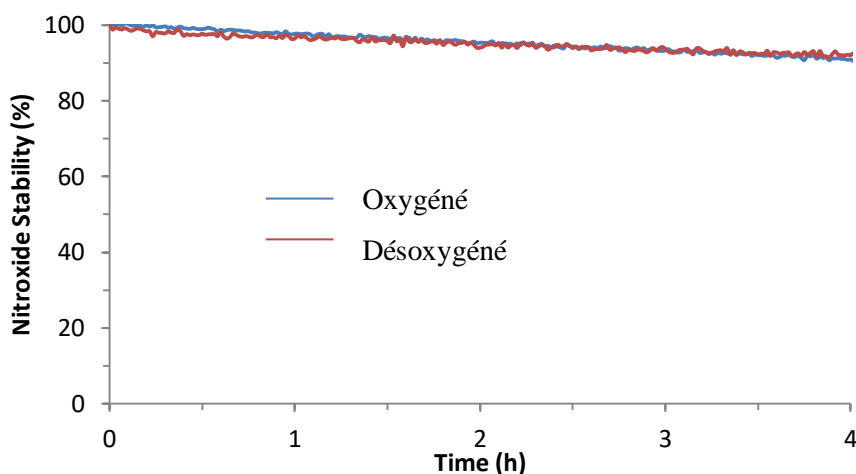


Figure III-19 : Évolution du signal RPE de Naph-TMIO **14** dans des conditions en présence (-) et en absence d'oxygène (+) sous irradiation lumineuse UV large

À titre de comparaison (Tableau III-7), les nitroxydes issus de **ALC6** (NO3) et **ALC7** (NO4)<sup>9</sup> sont dégradés respectivement de 60% et de 70% en moins d'une heure (Figure III-20). Cela confirme que l'utilisation du naphthalène comme chromophore greffé à une fonction aminoxyle linéaire ne donne pas un nitroxyde stable sous irradiation lumineuse.

Expériences	Perte de (%)	Au bout de
<u>14</u> oxygéné	8	4h
<u>14</u> désoxygéné	8	4h
NO3	60	1h
NO4	70	1h

Tableau III-7 : Récapitulatif de la stabilité des nitroxydes 14 et ceux issus d'ALC6 et ALC7 sous irradiation UV

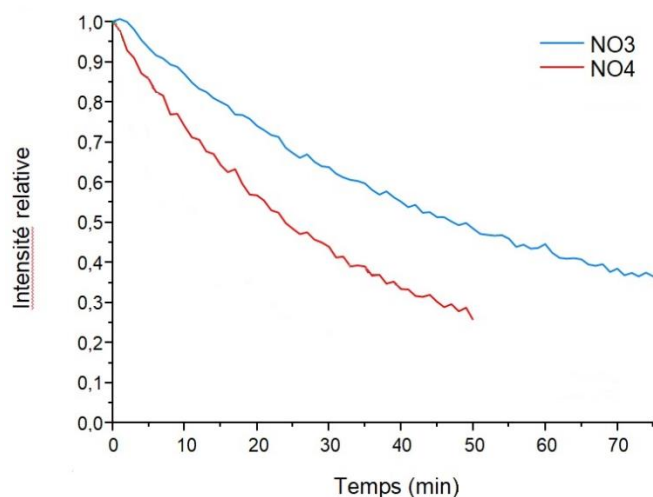


Figure III-20 : Evolution du signal RPE des nitroxydes issus d'ALC6 (NO3) et d'ALC7 (NO4)

Cette observation ne permet pas d'expliquer directement la perte de rendement observé (Figure III-20) dans l'expérience permettant de mettre en évidence l'effet persistant. Des réactions secondaires qui conduisent à une destruction partielle de l'alcoxyamine elle-même, pourraient en partie expliquer les observations faites.

Comme nous l'avons montré précédemment, cette diminution de concentration peut être expliquée par le fait que les nitroxydes soient des nitroxydes linéaires. Ainsi, sous excitation lumineuse, les nitroxydes peuvent se décomposer en un fragment nitroso et un radical carboné. Il peut y avoir perte irréversible du nitroxyde par piégeage de ce dernier radical par un autre nitroxyde. L'alcoxyamine ainsi formée nécessite alors trop d'énergie pour réaliser l'homolyse de la liaison NO-C (Schéma III-9).

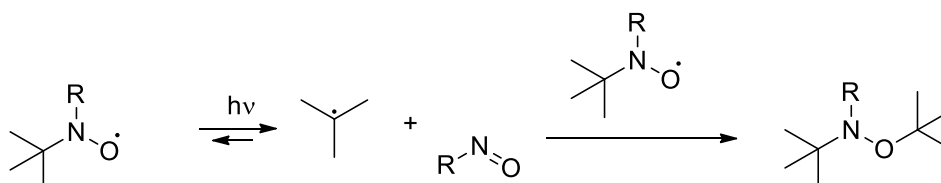


Schéma III-9 : Décomposition d'un nitroxyde linéaire sous irradiation lumineuse

Le chromophore naphthalène est l'hydrocarbure aromatique polycyclique le plus simple. Sous excitation, deux molécules de naphthalène peuvent former un dimère par des interactions  $\pi$ - $\pi$  dont quelques exemples d'orientation sont présentés dans la figure III-21. Ces excimères de naphthalène ne peuvent être formés que lorsqu'au moins une des deux molécules est dans un état excité. La formation possible d'excimères est déjà connue de la littérature puisqu'ils sont déjà utilisés comme semi-conducteurs organiques. En effet, les molécules avec des systèmes  $\pi$  conjugués ont des propriétés photoélectroniques d'où leur utilisation dans des appareils photoélectroniques.

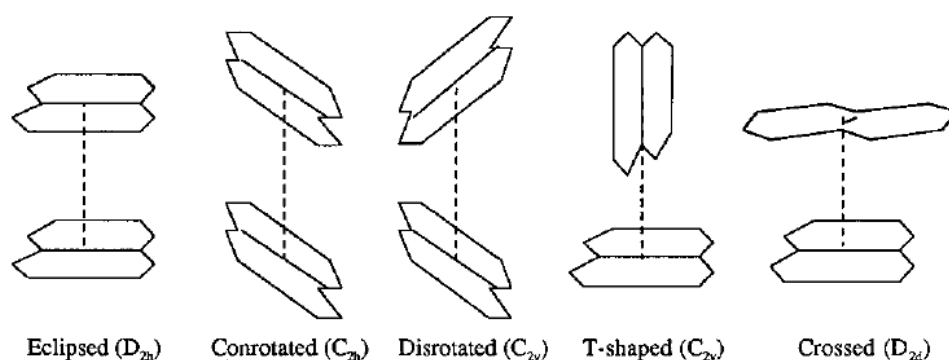


Figure III-21 : Orientations hypothétiques du dimère naphthalène<sup>11</sup>

Les excimères du naphthalène ont été étudiés par calculs théoriques<sup>11-14</sup> pour comprendre leur comportement et leurs propriétés photoélectroniques mais aussi pour comprendre ceux d'autres composés aromatiques polycycliques. Cependant, les mesures spectroscopiques d'agrégats de naphthalène sont difficiles à réaliser et la structure d'un dimère dans son état fondamental n'a jamais été déterminée.

Puisque ces dimères ne se forment que lorsque le naphthalène est excité, il est possible que le chromophore ne puisse plus transférer l'énergie à la liaison d'intérêt afin que l'homolyse ait lieu.

#### II.B.6 Mise en évidence d'une décomposition sous irradiation intermittente

Nous avons pu observer que l'homolyse de la liaison NO-C était effective pour l'alcoxyamine **15a** (conversion quasi-totale et stabilité du nitroxyde). Les procédés de polymérisation photochimique permettent un contrôle temporel de la polymérisation, en principe, juste en actionnant l'interrupteur de la lampe. Pour vérifier ce contrôle temporel, un tube contenant une solution à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de l'alcoxyamine **15a** a été soumis à une

irradiation lumineuse UV large spectre de façon intermittente directement dans la cavité du spectromètre RPE et le signal a été suivi au cours du temps (Figure III-22).

Nous observons sur la Figure III-22 que le signal RPE et donc la quantité de nitroxyde dans le milieu augmente significativement uniquement lors de l'irradiation démontrant ainsi la possibilité d'un contrôle temporel sur l'homolyse de l'alcoxyamine. Cependant, après chaque coupure de l'irradiation, le signal RPE décroît très sensiblement. Ces pertes successives (8% puis 13% du signal RPE) lors des cycles On/Off explique qu'en fin d'expérience, plus que 75% de nitroxyde sont retrouvés. Lors de l'étude de l'alcoxyamine **15a**, nous avons également remarqué dans une moindre mesure une perte de signal juste après l'extinction de la lumière mais qui n'était pas lié à une destruction partielle du nitroxyde. La décroissance de l'intensité du signal RPE se fait suivant une courbe qui laisse penser que le nitroxyde réagit avec une ou des espèce(s) chimique(s) formée(s) dans le milieu. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la réaction du radical alkyle issu de la photolyse forme avec l'oxygène des espèces (hydroperoxydes) qui pourraient être susceptibles de conduire à une dégradation du nitroxyde. Nous pouvons également supposer que ces espèces chimiques sont consommées et n'interagissent pas ou peu avec le nitroxyde lorsque la solution est photolysée en continu.

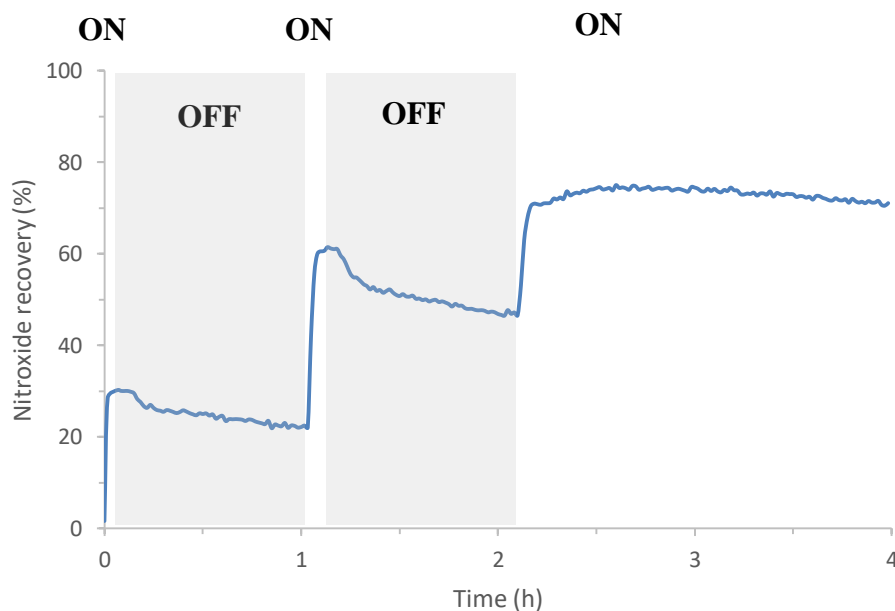


Figure III-22 : Photodissociation de l'alcoxyamine **15a** sous irradiation UV intermittente

Le nitroxyde Naph-TMIO **14** a été synthétisé avec 9% de rendement total en 5 étapes et des réactions d'ATRA avec des rendements de 15 à 78% permettent d'obtenir des alcoxyamines. Les fragments propanenitrile **15c** et hexyle **15b** ne se dissocient pas de manière

efficace du nitroxyde Naph-TMIO **14** mais les fragments styrénique **15a** et propanamide **15d** montrent respectivement une homolyse quantitative et moyenne. Leurs étapes de synthèses sont décrites dans la partie suivante.

Cette stabilité relative pendant les périodes d'absence de lumière et la vitesse de dissociation de l'alcoxyamine **15a** montrent que cette alcoxyamine peut être un bon candidat pour des polymérisations.

### III Tests de photopolymérisation

Les études de la partie précédente ont donc montré que l'alcoxyamine **15a** pouvait être un bon candidat pour réaliser une réaction de photopolymérisation contrôlée. En effet, elle se dissocie de manière sélective sous irradiation lumineuse. De plus, le nitroxyde correspondant est suffisamment stable dans le temps. L'échantillon à polymériser était placé dans la cuve Rayonet présentée dans le chapitre II.

Le spectre lumineux de cette source Rayonet est représenté dans la figure III-23 en utilisant 15 néons. Nous pouvons remarquer la présence de pics d'intensité autour de 405, 365 et 320 nm. Or, les alcoxyamines correspondantes au nitroxyde Naph-TMIO **14** ont des longueurs d'onde d'absorption maximale à 319 nm.

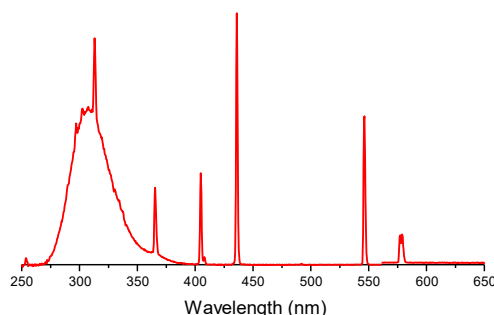


Figure III-23 : Spectre lumineux de la cavité Rayonet avec des néons à 300 nm

Les réactions ont été réalisées dans des tubes de 1 mm de diamètre sur des quantités de 500  $\mu$ L dégazés à l'argon par des cycles gel, vide et décongélation.

Nous avons donc réalisé des tests dans des conditions de photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes. Nous avons choisi d'utiliser l'acrylate de *n*-butyle qui a la propriété de polymériser en présence de radicaux et ne peut pas polymériser seul sous irradiation lumineuse ou à la température à laquelle le milieu réactionnel peut être placé à cause de la chaleur perdue par les lampes. Nous avons également réalisé un test de contrôle de la photopolymérisation du styrène (Schéma III-10).

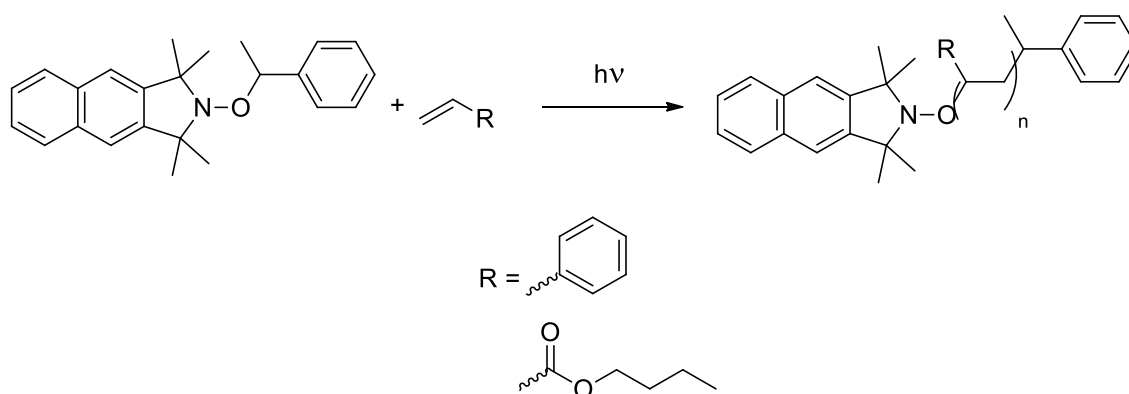


Schéma III-10 : Réaction de polymérisation sous irradiation lumineuse

Les études ont été réalisées en utilisant l'alkoxyamine **15a** en solution ou pas dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) pour différentes masses visées à 100% de conversion notées dans le tableau III-8. Le mélange est irradié à l'aide de la cavité Rayonet avec des tubes de 300 ou 350 nm (intensités indiquées dans le tableau III-8).

Expériences	Monomère	$M_{n,th}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Ratio alkoxyamine/ Monomère	Solvant	Longueur d'onde (nm)	Intensité (mW/cm <sup>2</sup> )	Temps	Polymérisation
1	Styrène	100 000	1 : 956	<del>DMF</del>	300	2,7250	48h	n.p.
2	Acrylate de <i>n</i> -butyle	16 000	1 : 125	DMF	300	1,5046	5h	n.p.
3	Acrylate de <i>n</i> -butyle	16 000	1 : 125	THF	300	1,5046	2h	n.p.
4	Acrylate de <i>n</i> -butyle	15 000	1 : 110	DMF	300	2,7250	7h	n.p.
5	Acrylate de <i>n</i> -butyle	16 000	1 : 125	<del>DMF</del>	300	2,7250	4h	n.p.

Tableau III-8 : Tests de photopolymérisation sous irradiation lumineuse avec l'alkoxyamine AQ-TMIO-Sty **9a**

Dans les cas du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle, aucun polymère n'a été obtenu. Cela pourrait être expliqué par la vitesse lente d'amorçage, ce qui conduit à des réactions de terminaison irréversible.



Une des applications intéressantes qui requiert l'utilisation d'alcoxyamines photosensibles serait pour la fabrication de matériaux multi-couches qui seraient liées entre elles de façon covalente. En effet, cela pourrait conduire à la modélisation sur surface de couches de polymères qui a de nombreuses applications dans divers domaines comme pour la fabrication de micro-circuits intégrés, ...

Nous avons réalisé la synthèse du nitroxyde Naph-TMIO **14** en 5 étapes avec un rendement total de 7% et de diverses alcoxyamines par réaction d'ATRA dont les rendements sont compris entre 15 et 78%. Parmi les composés préparés, les alcoxyamines Naph-TMIO-Sty **15a**, et Naph-TMIO-diméthylpropanamide **15d** ont la capacité de se dissocier de façon homolytique sous irradiation lumineuse UVA. Nous avons observé la stabilité du nitroxyde Naph-TMIO **14** sous irradiation lumineuse et c'est pourquoi nous avons réalisé des tests de photopolymérisation par NMP<sup>2</sup> avec l'alcoxyamine **15a**. Ces tests de NMP<sup>2</sup> du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle ne se sont malheureusement pas montrés concluants probablement à cause de la structure du nitroxyde qui ne permet pas une dissociation et une polymérisation rapides.

## IV Bibliographie

- (1) Cava, M. P.; Deana, A. A.; Muth, K. Condensed Cyclobutane Aromatic Compounds. VIII. The Mechanism of Formation of 1,2-Dibromobenzocyclobutene; A New Diels-Alder Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (24), 6458–6460.
- (2) Patney, H. K. Synthesis of 2,3-Norbornadienonaphthacene. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (26), 6106–6109.
- (3) Wu, X.; Ding, G.; Yang, L.; Lu, W.; Li, W.; Zhang, Z.; Xie, X. Alkoxide-Catalyzed Hydrosilylation of Cyclic Imides to Isoquinolines via Tandem Reduction and Rearrangement. *Org. Lett.* **2018**, *20* (18), 5610–5613.
- (4) Griffiths, P.; Moad, G.; Rizzardo, E. Synthesis of the Radical Scavenger 1,1,3,3-Tetramethylisoindolin-2-Yloxy. *Aust. J. Chem.* **1983**, *36* (2), 397.
- (5) Morris, J. C.; Walsh, L. A.; Gomes, B. A.; Gimes, D.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E.; Blinco, J. P. Photo-Induced Proton Coupled Electron Transfer from a Benzophenone 'Antenna' to an Isoindoline Nitroxide. *RSC Adv.* **2015**, *5* (116), 95598–95603.
- (6) Nagashima, T.; Curran, D. P. Reactions of Tempo with Alkylsamarium and Other Organometallic Reagents. *Synlett* **1996**, *4*, 330–332.
- (7) Morris, J. Photosensitive Alcoxyamines: Synthesis and Photochemical Studies for Potential Application in Nitroxide Mediated Photopolymerization, Aix-Marseille Université, 2016.
- (8) Gaudel-Siri, A.; Siri, D.; Tordo, P. Homolysis of *N*-Alcoxyamines: A Computational Study. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (2), 430–438. (9) Bosson, J. Photopolymérisation Radicalaire Contrôlée Par Les Nitroxydes : Synthèse d'alcoxyamines Photosensibles, Études Mécanistiques et Applications, Aix-Marseille Université, 2015.
- (10) Li, I.; Howell, B. A.; Matyjaszewski, K.; Shigemoto, T.; Smith, P. B.; Priddy, D. B. Kinetics of Decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-Phenylethoxy)Piperidine and Its Implications on Nitroxyl-Mediated Styrene Polymerization. *Macromolecules* **1995**, *28* (19), 6692–6693.
- (11) East, A. L. L.; Lim, E. C. Naphthalene Dimer: Electronic States, Excimers, and Triplet Decay. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (20), 8981–8994. (12) Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchamaru, T.; Mikami, M. High-Level *Ab Initio* Computations of Structures and Interaction Energies of Naphthalene Dimers: Origin of Attraction and Its Directionality. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (2), 647–659.
- (13) Sato, T.; Tsuneda, T.; Hirao, K. A Density-Functional Study on  $\pi$ -Aromatic Interaction: Benzene Dimer and Naphthalene Dimer. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (10), 104307.
- (14) Pabst, M.; Lunkenheimer, B.; Köhn, A. The Triplet Excimer of Naphthalene: A Model System for Triplet–Triplet Interactions and Its Spectral Properties. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (16), 8335–8344.

## Chapitre 4 : Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP) et Nitroxide-Mediated Radical Coupling (NMRC)

<b>I</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>161</b>
I.A	Enhanced Spin-Capturing Polymerization.....	161
	Concept .....	161
	Constante de « spin capturing ».....	163
I.A.1	Influence de la structure de la nitroxe .....	164
I.A.2	Dissociation de la macroalcoxyamine.....	167
I.A.3	Ingénierie macromoléculaire.....	168
I.A.4	Copolymères à blocs de type ABA.....	168
	NMRC.....	168
I.B.1	Architectures macromoléculaires complexes .....	169
I.B.2	Architectures macromoléculaires complexes .....	169
<b>II.B.3</b>	<b>Synthèse de nitroxe .....</b>	<b>170</b>
II.A	Synthèse.....	170
II.B	Calcul de constante de piégeage $C_{SC}$ .....	174
<b>III</b>	<b>Réaction d'ESCP .....</b>	<b>175</b>
III.A	Synthèse de polystyrène.....	175
III.B	Dissociation thermique et photochimique.....	177
III.B.1	Dissociation thermique.....	177
III.B.2	Dissociation photochimique .....	178
III.C	Synthèse de copolymères à blocs .....	178
<b>IV</b>	<b>Réaction de NMRC .....</b>	<b>180</b>
IV.A	Synthèse de polystyrène.....	180
IV.B	Synthèse de copolymères à blocs par réamorçage.....	183
<b>V</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>186</b>

Ce chapitre portera sur la méthode dite d' « enhanced spin capturing polymerization » et sur le couplage radicalaire contrôlé par les nitrones qui sont des techniques alternatives pour obtenir des chaînes de polymères de tailles contrôlées. Dans la première partie, ces techniques seront définies. Puis nous verrons dans une deuxième partie la voie de synthèse pour une nitroxe préparée au cours de cette thèse. Dans la troisième partie, nous discuterons les réactions de polymérisation qui ont été réalisées à l'aide de la nitroxe préalablement

synthétisée. Dans la dernière partie, nous présenterons les résultats des tests de couplage radicalaire contrôlé par les nitrones.

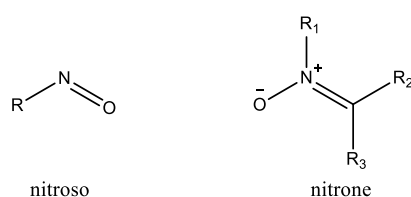
## I Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons pu remarquer la complexité de la synthèse des nitroxydes et de leurs alcoxyamines correspondantes. D'autres techniques permettent de générer des alcoxyamines plus facilement à partir d'un groupe nitroso ou d'une nitrone (comme discuté dans le premier chapitre). Ceux-ci sont en effet synthétisés en quelques étapes et permettent une mise en place aisée. Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à la synthèse et à l'utilisation d'une nitrone photosensible dans le but de réaliser des photopolymérisations radicalaires contrôlées.

### I.A Enhanced Spin-Capturing Polymerization

#### I.A.1 Concept

Nous avons vu précédemment que les fonctions nitroso ou les nitrones pouvaient être utilisées comme pièges à radicaux (Schéma IV-1).



**Schéma IV-1 : Structure d'une fonction nitroso et d'une nitrone**

En 2008, Junkers et Barner-Kowollik<sup>1</sup> ont mis au point cette technique qui leur permet de contrôler la polymérisation de monomères vinyliques en utilisant une nitrone commerciale, la *N*-tert-butyl- $\alpha$ -phénylnitronne (PBN). Comparée à la technique de NMP<sup>2</sup>, elle a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Ils se sont ensuite intéressés au mécanisme<sup>2</sup> du processus ESCP. Cette technique se base sur la capacité des nitrones à terminer des polymérisations par piégeage des chaînes en croissance. L'amorçage d'une polymérisation de type ESCP nécessite l'utilisation d'un amorceur conventionnel. En présence de monomères, celui-ci génère une chaîne en croissance qui peut être piégée par une nitrone pour former un macronitroxyde. Les nitroxydes et a fortiori les macronitroxydes sont également de bons pièges à radicaux. Ils vont rapidement piéger une chaîne en croissance pour former une macroalcoxyamine (Schéma IV-2). Très peu de radicaux restent donc libres dans le système.

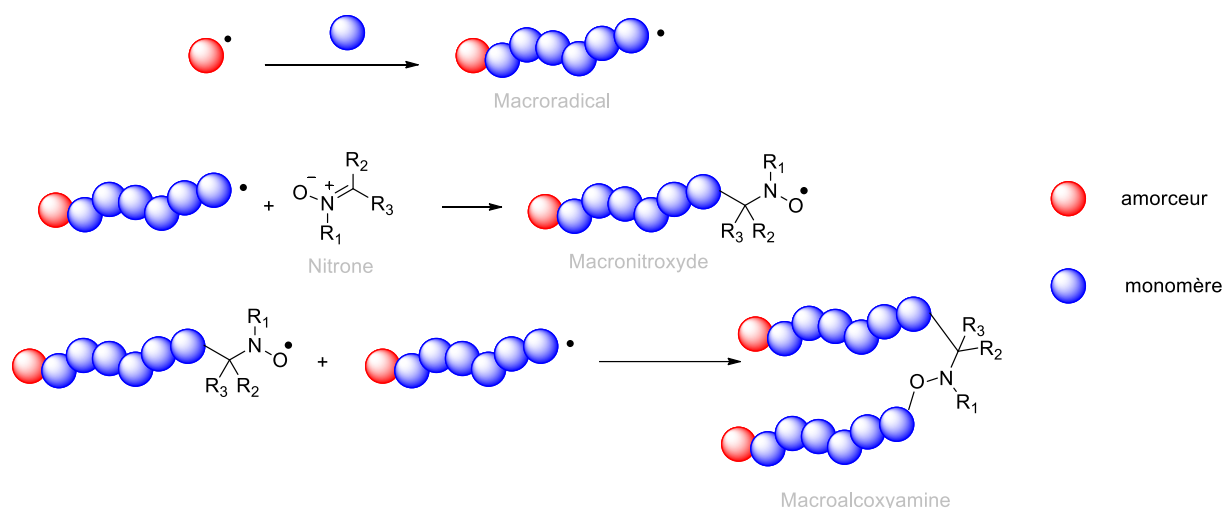


Schéma IV-2 : Mécanisme d'ESCP

Le mécanisme de l'ESCP ne présente pas de réaction réversible, il n'y a pas d'équilibre entre les espèces actives et les espèces dormantes. En effet, les réactions se font à des températures bien inférieures aux températures de dissociation des alcoxyamines (<math>100^{\circ}\text{C}</math>)<sup>3</sup>. Cette méthode n'est pas une technique de polymérisation ayant un caractère vivant puisque la croissance des macromolécules n'est pas linéaire. En revanche, les masses molaires peuvent être très bien contrôlées en faisant varier la concentration de la nitroène. Les polymères produits par ESCP peuvent ensuite être utilisés en tant que macroalcoxyamine pour une application en NMP.

Par ailleurs, il faut faire attention au type d'amorceur utilisé : il n'est pas recommandé d'utiliser des amorceurs qui génèrent des radicaux portant l'électron célibataire sur un atome d'oxygène puisque leurs constantes de vitesse d'addition sur les nitroènes sont trop élevées. Par contre, les amorceurs de type azo sont recommandés et sont déjà utilisés pour le contrôle de la polymérisation du styrène ou de monomères acrylates<sup>4</sup>.

L'ESCP peut contrôler la polymérisation de différents monomères, tels que le styrène, l'acrylate de *n*-butyle ou encore le *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) en milieu organique ou aqueux et par amorçage thermique ou photochimique<sup>1</sup> mais aussi de monomères méthacrylates, cependant, uniquement en présence de styrène (5 à 10 %)<sup>5,6</sup>.

## I.A.2 Constante de « spin capturing »

Cette technique permet d'obtenir un très bon contrôle des masses molaires des polymères obtenus. Ce contrôle dépend de la quantité de nitroène utilisée. Il est possible de prédire la distribution de ces masses molaires à l'aide de l'équation suivante :

$$DP_n^{-1} = DP_\infty^{-1} + \frac{0.5 \times k_{ad,macro}[N]}{k_p[M]}$$

Avec  $DP_\infty$  le degré de polymérisation d'une polymérisation radicalaire classique en absence de nitroène,

$k_p$  le coefficient de propagation des macroradicaux,

$k_{ad,macro}$  le coefficient d'addition des macroradicaux à la nitroène et

$[N]$  et  $[M]$  les concentrations respectivement en nitroène et en monomère.

Cette équation prend en compte l'importance de la quantité de nitroène et le coefficient 0.5 prend en considération le fait que deux macroradicaux réagissent avec une seule molécule de nitroène. Il est également possible d'écrire cette équation sous la forme suivante :

$$DP_n^{-1} = DP_\infty^{-1} + 0.5C_{SC} \frac{[N]}{[M]}$$

Avec  $C_{SC}$  la constante de « spin capturing »

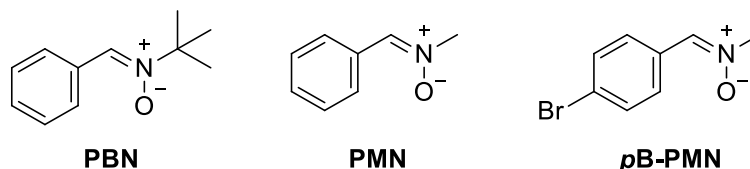
Cette constante de « spin capturing »  $C_{SC}$  est définie comme le rapport de  $k_{ad,macro}$  sur  $k_p$  et a une influence importante sur les masses molaires des polymères. La valeur de la constante  $C_{SC}$  nous donne des indications sur le comportement des masses molaires en fonction de la conversion. Il est possible de distinguer 3 cas :

- La valeur de  $C_{SC}$  est largement inférieure à 0.1 : la polymérisation a lieu plus rapidement que l'addition des chaînes de polymères sur la nitroène. Le rapport de la concentration de nitroène sur celle de monomère augmente en fonction de la conversion. En conséquence, la masse molaire diminue en fonction de la conversion.
- La valeur de  $C_{SC}$  est proche de 1 : le monomère et la nitroène sont consommés à la même vitesse. Dans ce cas, les masses molaires restent constantes pendant la durée de la réaction de polymérisation. Il semblerait qu'en général, si pour un système, la valeur de  $C_{SC}$  est incluse entre 0.1 et 3, la masse molaire des chaînes de polymères reste constante en fonction de la conversion.

- La valeur de  $C_{SC}$  est largement supérieure à 3 : la nitronne est consommée plus vite que le monomère. Donc le rapport de la concentration de nitronne sur la concentration de monomère diminue en fonction de la conversion. En conséquence, la masse molaire des polymères augmente en fonction de la conversion.

### I.A.3 Influence de la structure de la nitronne

L'équipe de Barner-Kowollik<sup>2</sup> a cherché à connaître l'influence de la structure de la nitronne sur l'efficacité de la réaction. Ils ont remarqué que l'encombrement des nitrones provoque un abaissement de la valeur de  $k_{ad,macro}$  mais que la présence de groupes électroattracteurs semble induire le contraire. Pour leurs expériences, ils ont utilisés 3 nitrones, la PBN commerciale et 2 nitrones qu'ils ont synthétisées, la *N*-méthyl- $\alpha$ -phénylnitronne (PMN) et la *N*-méthyl- $\alpha$ -(4-bromo-phényl)nitronne (*p*B-PMN) (Schéma IV-3).



**Schéma IV-3 : Structures des nitrones PBN, PMN et pB-PMN**

Pour les températures étudiées (entre 20 et 120°C), une tendance est remarquable : l'utilisation de la *p*B-PMN permet d'accélérer la vitesse d'addition des chaînes en croissance d'un facteur 6 par rapport à la PBN et la PMN d'un facteur 4 par rapport à la PBN. En effet, le groupement *tert*-butyl, trop encombrant, empêche l'addition d'un macroradical, abaissant en conséquence la valeur de la constante  $k_{ad,macro}$ . De même, la substitution du brome en *para* sur le cycle permet de rendre la double liaison plus réactive et augmente donc la valeur de  $k_{ad,macro}$ . Ainsi,  $k_{ad,macro}$  et a fortiori  $C_{SC}$  augmentent lorsque nous passons de la nitronne PBN à la PMN et ensuite à la *p*B-PMN (Tableau IV-1).

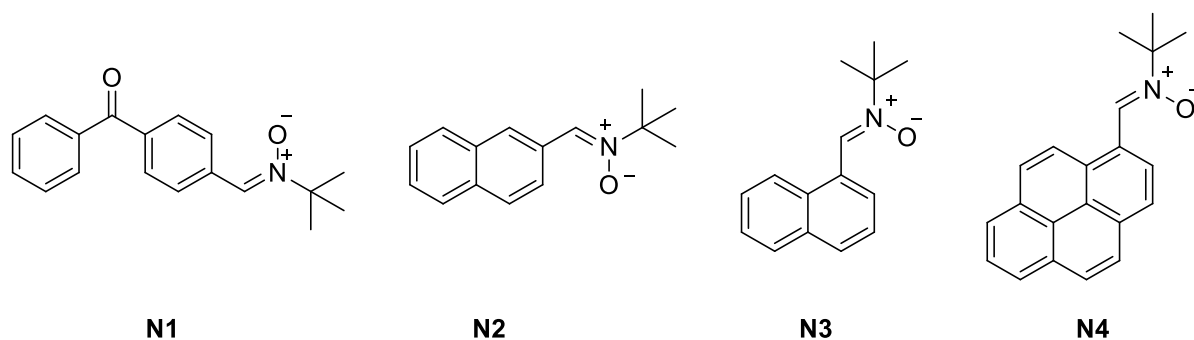
Nitronne	$k_{ad,macro}$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$C_{SC}$
<b>PBN</b>	580	1.7
<b>PMN</b>	2800	8.2
<b>pB-PMN</b>	3400	10.0

**Tableau IV-1 : Valeurs de constantes d'additions en ESCP du styrène et de  $C_{SC}$  de différentes nitrones à 60°C**



Ils remarquent par ailleurs que plus la température augmente, plus les valeurs de la constante de « spin capturing » décroissent. Effectivement, bien que les valeurs de  $k_{ad,macro}$  augmentent avec la température, les valeurs de  $k_p$  croissent de façon plus rapide.

Par ailleurs, des travaux<sup>7</sup> réalisés au sein de l'équipe CROPS sur différents chromophores ont également montré une influence sur la valeur de la constante  $C_{SC}$  (Schéma IV-4). Les chromophores benzophénone, naphthalène et pyrène ont été utilisés afin de vérifier l'applicabilité d'un mode photochimique à la technique d'ESCP.



**Schéma IV-4: Structures de différentes nitrones**

Les valeurs de leurs constantes de « spin capturing »  $C_{SC}$  sont comprises entre 0,24 et 1,02 (Tableau IV-2). Pour rappel, celle de la PBN s'élève à 1,9.

Nitronne	$k_{ad,macro}$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$C_{SC}$
<b>PBN</b>	580	1.9
<b>N1</b>	348	1.02
<b>N2</b>	302	0.89
<b>N3</b>	88	0.24
<b>N4</b>	99	0.29

**Tableau IV-2 : Valeurs de constantes d'additions  $k_{ad,macro}$  en ESCP du styrène et de  $C_{SC}$  de différentes nitrones à 60°C**

Comparons d'abord **N2** et **N3**. Ils portent tous les deux le chromophore naphthalène, leur différence se situant uniquement au niveau de la position de liaison. Cette différence a pour conséquence une valeur de la constante  $C_{SC}$  pour **N2** (0.89) presque 4 fois supérieure à celle de **N3** (0.24). Cela serait dû à l'encombrement stérique autour de la double liaison  $C=N$  qui est plus accessible pour **N2** que pour **N3**. Ainsi, la valeur de  $k_{ad,macro}$  serait plus importante pour **N2**. Ce résultat est en accord avec l'observation qui a été réalisée par l'équipe de Barner-Kowollik<sup>2</sup>. Par ailleurs, les nitrones **N3** et **N4** ont des structures similaires, le chromophore pyrène ressemblant à deux groupements naphthalène fusionnés. Leurs valeurs de  $C_{SC}$  sont très

proches (0.24 pour **N3** et 0.29 pour **N4**), nous pouvons donc conclure pour les nitrones que nous avons testées que la structure chimique du chromophore n'a pas une grande influence sur la vitesse d'addition radicalaire sur ces nitrones.

Par la suite, des tests de polymérisation du styrène ont été réalisés avec les nitrones **N1** à **N3** (concentration de  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à  $60^\circ\text{C}$  dans le toluène avec l'AIBN comme amorceur. Les masses molaires déterminées par SEC restent constantes ( $15000\text{-}16000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), quelle que soit la structure de la nitronne ou la concentration en nitronne. Il a été possible de démontrer également que ces macroalcoxyamines sont photosensibles et sont capables de se dissocier sous irradiation lumineuse de façon sélective à l'exception du polymère **PS1** issu de **N1** dont des espèces secondaires ont été trouvées (Schéma IV-5)

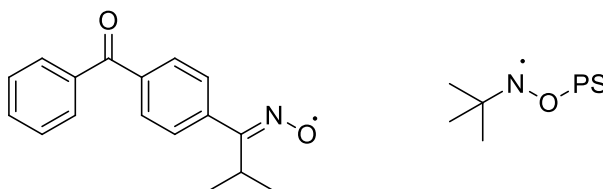


Schéma IV-5 : Espèces secondaires lors de la décomposition de **PS1**

La capacité à réamorcer une polymérisation à partir des polymères issus de **N2** (**PS2**) et de **N3** (**PS3**) a été testée avec l'acrylate de *n*-butyle dans la cavité Rayonet avec des lampes de 300nm. Les analyses par SEC montrent une augmentation des masses molaires indiquant ainsi un réamorçage efficace (Figure IV-1).

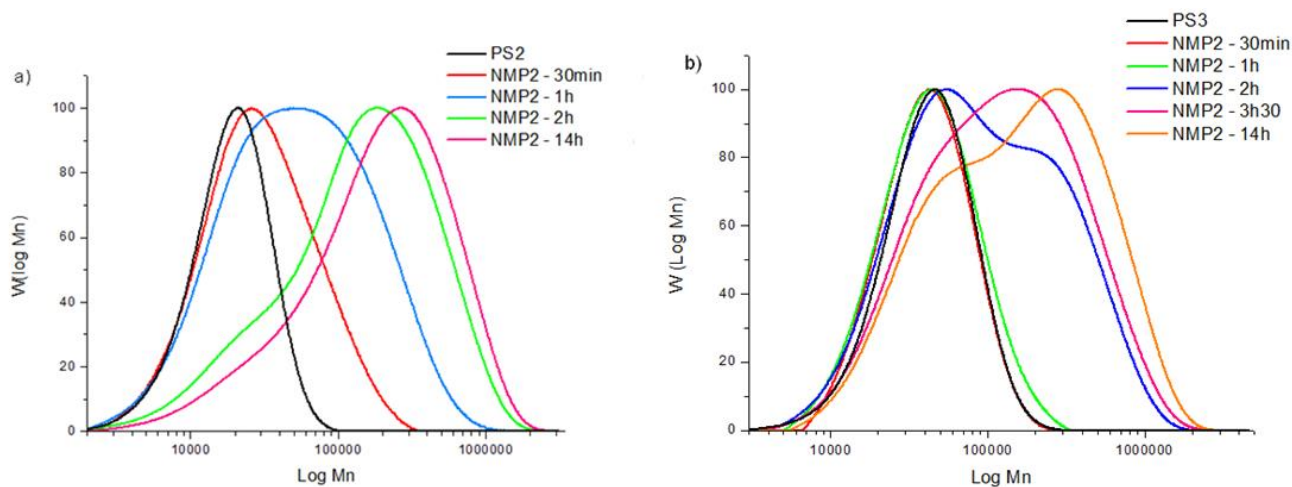


Figure IV-1 : Distribution des masses molaires après réamorçage des chaînes polystyrène **PS2** et **PS3** dans des conditions de **NMP2** de l'acrylate de *n*-butyle sous irradiation Rayonet à 300 nm ( $8,5 \cdot 10^3 \mu\text{W.cm}^2$ )

Cependant, il faut également souligner que les traces SEC montrent un signal correspondant aux chaînes **PS2** et **PS3** même après 14 heures de réaction. Il est possible que ce soient des chaînes de polystyrène mortes ou des chaînes qui n'ont pas réagi.

#### Dissociation de la macroalcoxyamine

I.A.1 Selon le mécanisme que nous avons vu auparavant (Schéma IV-2), il devrait donc y avoir une fonction alcoxyamine en milieu de chaîne de polymère. Junkers et al<sup>4</sup> ont cherché à confirmer la position de l'alcoxyamine dans la chaîne de polymère. Dans ce but, ils utilisent un donneur d'atome d'hydrogène pour éviter la recombinaison des radicaux. Ils ont choisi l'hydruure de tributylétain (TBTH) et en chauffant leur polymère à 125°C pendant 5h (Schéma IV-6).

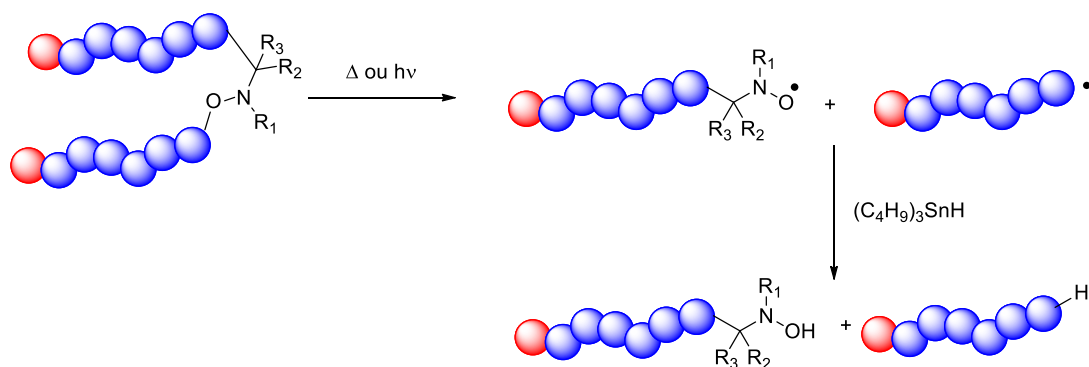


Schéma IV-6 : Réaction de désactivation d'une macroalcoxyamine

La température est alors assez élevée pour que les chaînes puissent se rompre de façon homolytique au niveau de la liaison NO-C pour générer des macronitroxydes et des macroradicaux. En présence de TBTH, ces derniers peuvent former respectivement des macrohydroxylamines et des chaînes de polymères morts par arrachement d'atomes d'hydrogène du TBTH. Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et par RMN montrent que les masses molaires des chaînes sont bien divisées par deux, confirmant la présence de la fonction alcoxyamine au milieu de la chaîne.

L'ESCP a donc l'avantage de générer des macroalcoxyamines qui peuvent être à nouveau utilisées dans des conditions de NMP classiques. La combinaison des deux méthodes permet alors de produire aisément des copolymères tri-blocs de type ABA.

## I.B Ingénierie macromoléculaire

### I.B.1 Copolymères à blocs de type ABA

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les macroalcoxyamines synthétisées présentent une fonction alcoxyamine qui reste réactive. Il est donc possible de les utiliser dans le cadre d'une réaction de NMP classique en tant qu'amorceur. Cela permet d'intercaler une chaîne de polymère d'une certaine nature entre deux autres chaînes d'une même autre nature (Schéma IV-7). L'ESCP combinée à une réaction de NMP constitue un outil facile à appliquer pour synthétiser des polymères multiblocs et ici, nous obtenons des copolymères à blocs de type ABA.

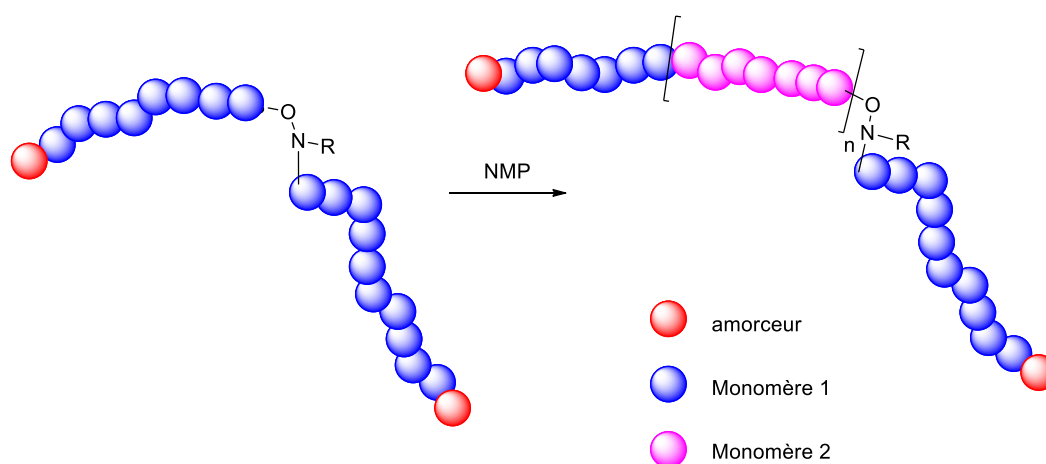


Schéma IV-7: Réamorçage par NMP d'un polymère obtenu par ESCP

### I.B.2 NMRC

Une autre technique proche de l'ESCP est la technique de couplage radicalaire contrôlé par les nitrones (Nitron-Mediated Radical Coupling, NMRC)<sup>8,9</sup>. Elle permet d'obtenir le même type de macroalcoxyamines en fin de réaction que lors d'une réaction d'ESCP. Cependant, la méthode d'obtention est différente. En effet, la NMRC requiert la synthèse au préalable de polymères vivants par polymérisation radicalaire vivante. Il suffit alors d'activer la fonction de fin de chaînes pour obtenir des macroradicaux qui peuvent être piégés par des nitrones et former les macroalcoxyamines souhaitées (Schéma IV-8). La synthèse au préalable des polymères permet d'obtenir une macroalcoxyamine finale dont les distributions de masses molaires sont plus étroites que celles obtenues par ESCP.

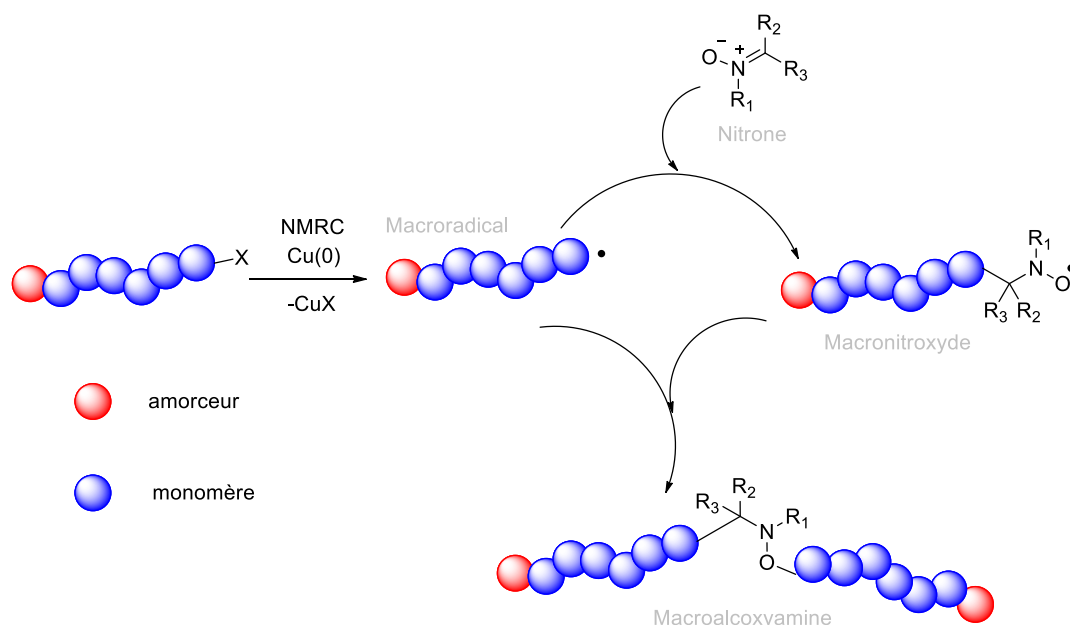


Schéma IV-8 : Principe d'une réaction de NMRC (avec X un atome d'halogène)

## I.B.3 Architectures macromoléculaires complexes

Les deux techniques que sont l'ESCP et la réaction de NMRC ouvrent un champ de possibilités d'architectures grâce à la fonctionnalité en milieu de chaîne. En 2010, Junkers et Barner-Kowollik<sup>10</sup> utilisent une nitronne portant une triple liaison pour former un polymère en étoile de type « mikroarm » après NMRC suivi d'une réaction click (Schéma IV-9).

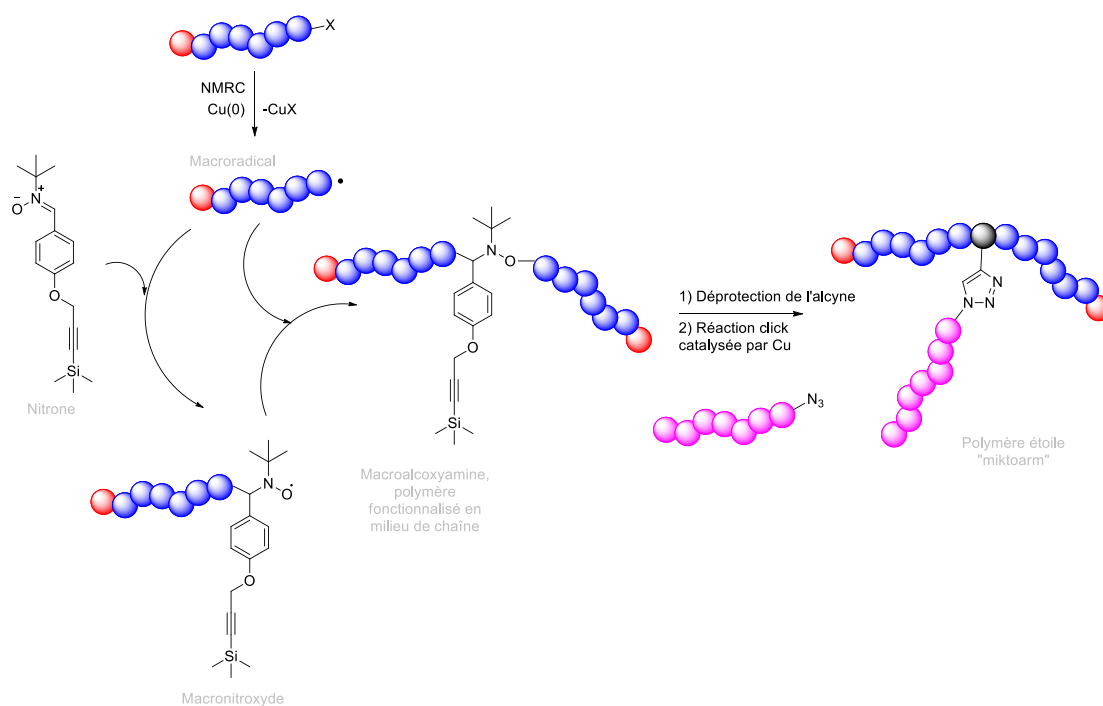


Schéma IV-9 : Couplage radicalaire par une nitronne fonctionnalisée suivie d'une réaction click

Dans la continuité du travail effectué durant la thèse, nous avons cherché à synthétiser une nitroène photosensible pour pouvoir appliquer un mode photochimique à la technique d'ESCP et essayer de préparer un copolymère à blocs par NMP<sup>2</sup>.

## II Synthèse de nitroène

### II.A Synthèse

La synthèse proposée pour la nitroène cible se déroule en 2 étapes avec un rendement total de 15.6% (Schéma IV-10).

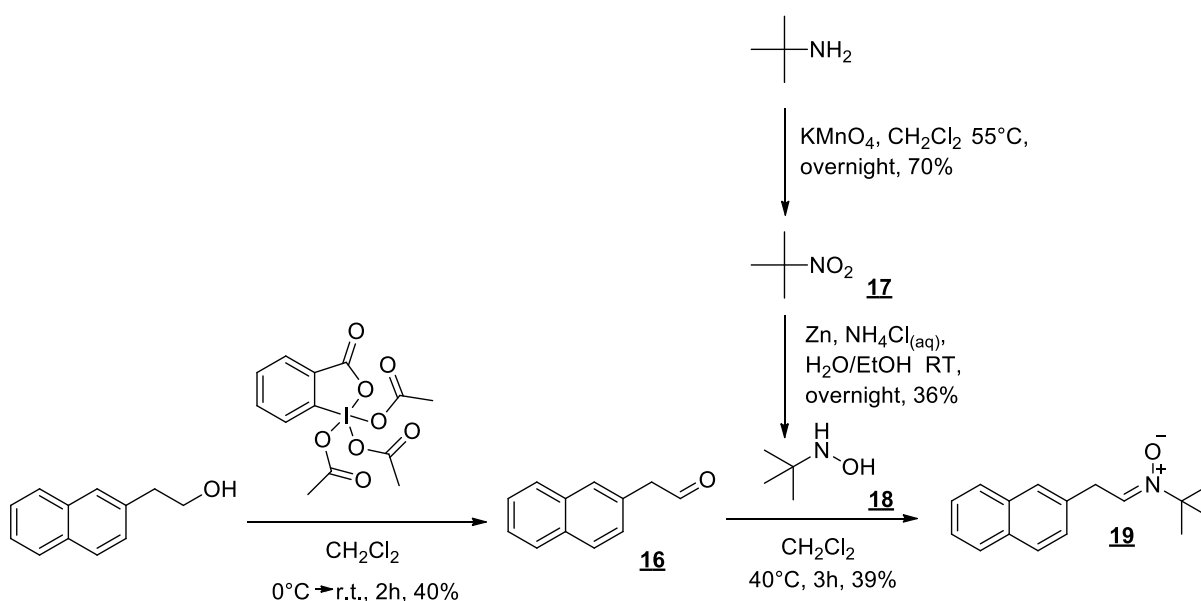
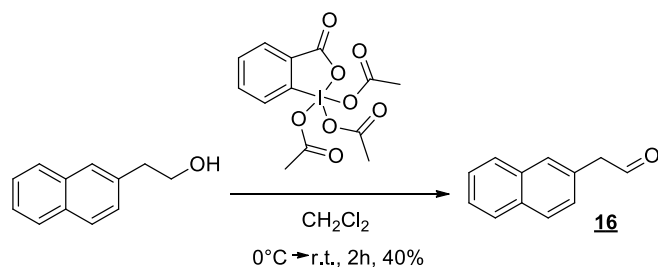


Schéma IV-10: Chemin réactionnel menant à l'obtention de la nitroène cible

La synthèse commence à partir du 2-naphtyléthanol qui est oxydé par le periodinane de Dess-Martin en 2-naphtalèneacétaldéhyde. Selon la méthode d'Ellingboe *et al*<sup>11</sup>, le periodinane est ajouté à froid (0°C) à une solution de naphtalèneéthanol dans le dichlorométhane. Après retour à température ambiante et agitation pendant 2h, l'aldéhyde **16** est obtenu avec un rendement de 40% (Schéma IV-11).

Schéma IV-11 : Oxydation en aldéhyde **16**

Le mécanisme de cette réaction est le suivant : un échange de ligand sur l'atome d'iode suivi par une déprotonation en  $\alpha$  de l'oxygène de l'alcool primaire mène à la formation de l'aldéhyde correspondant avec élimination de deux équivalents d'acide acétique (Schéma IV-12).

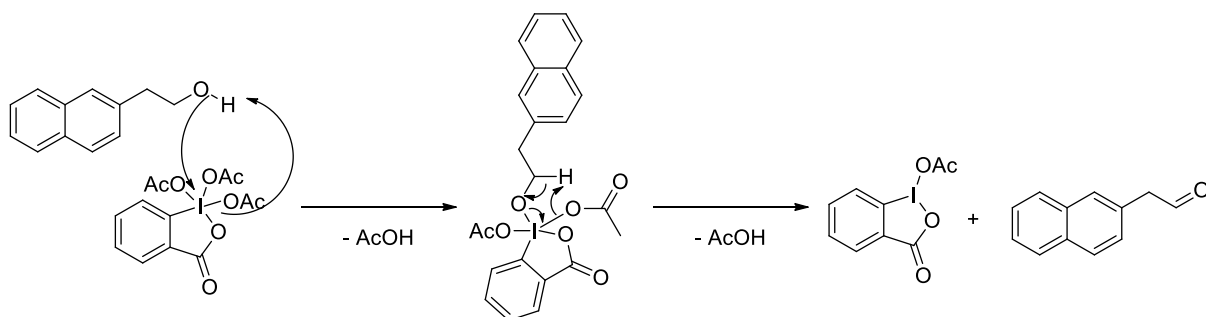
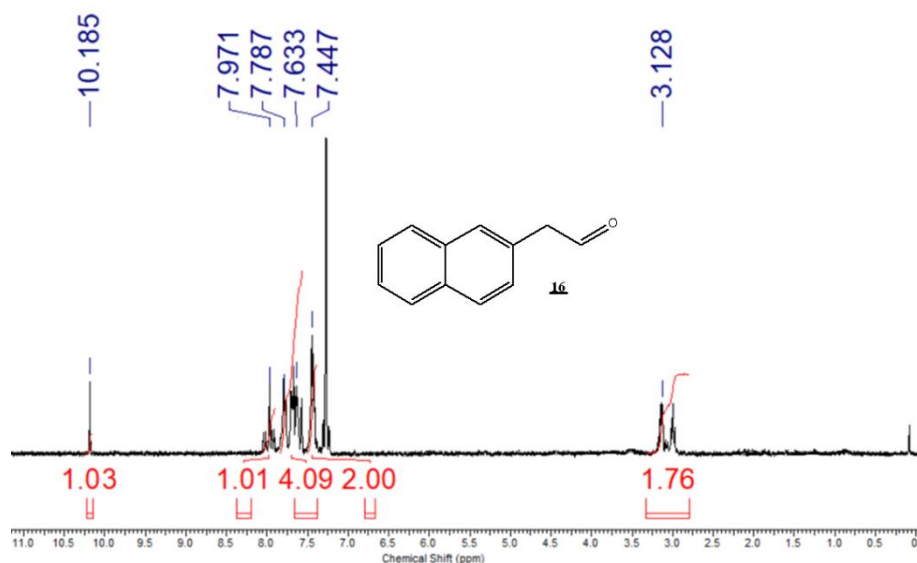


Schéma IV-12: Mécanisme d'oxydation d'un alcool par le periodinane de Dess-Martin

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'aldéhyde **16** après purification, montre la disparition du pic de l'hydrogène de la fonction alcool et l'apparition du signal de l'atome d'hydrogène de la fonction aldéhyde (Figure IV-2).

Figure IV-2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'aldéhyde **16**

Selon la méthode de Calder et al<sup>12</sup>, l'oxydation de la *tert*-butylamine en présence de permanganate de potassium dans l'eau permet d'obtenir le 2-méthyl-2-nitropropane **17** après agitation à 55°C pendant 20h avec un rendement de 70% (Schéma IV-13).

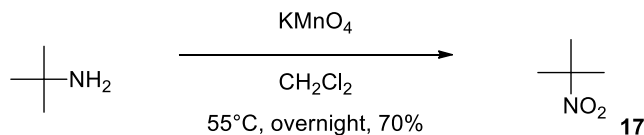


Schéma IV-13 : Oxydation de la *tert*-butylamine en 2-méthyl-2-nitropropane **17**

Le spectre RMN <sup>1</sup>H montre la disparition du signal correspondant aux deux atomes d'hydrogène de la fonction amine, il n'y a alors plus qu'un seul signal qui correspond aux 3 méthyle du groupement *tert*-butyle (Figure IV-3).

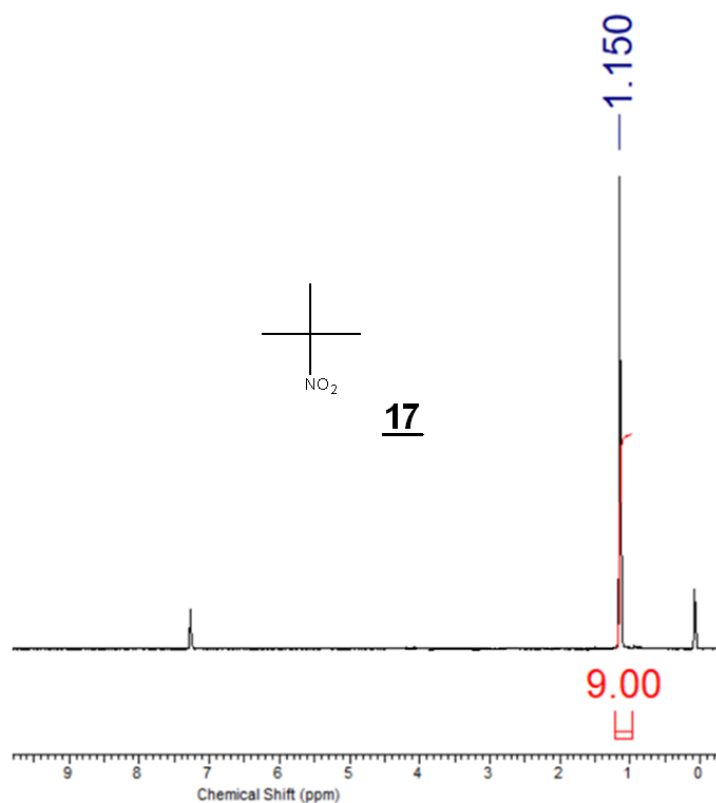
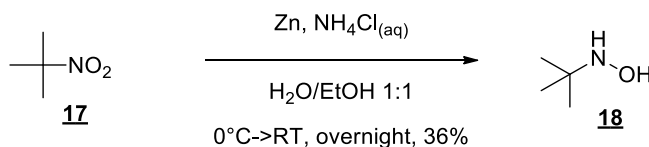


Figure IV-3 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du 2-méthyl-2-nitropropane **17**

La réduction du 2-méthyl-2-nitropropane en *N*-(*tert*-butyl)hydroxylamine **18**, selon une adaptation de la méthode de Bonnett *et al*<sup>13</sup>, a été réalisée en présence de zinc et d'une solution de chlorure d'ammonium dans un mélange d'eau et d'éthanol (Schéma IV-14). Après agitation à température ambiante pendant 20h, l'hydroxylamine **18** est obtenue avec un rendement de 36%.



Schéma IV-14 : Réduction en hydroxylamine **18**

Le mécanisme de cette réaction serait le suivant : une succession de réactions de protonation et d'oxydo-réduction (transfert d'électrons du zinc au groupement nitro) permet l'obtention de l'hydroxylamine (Schéma IV-15). Il est nécessaire de faire attention au nombre d'équivalents de zinc puisqu'il est possible de réduire encore l'hydroxylamine en amine primaire.

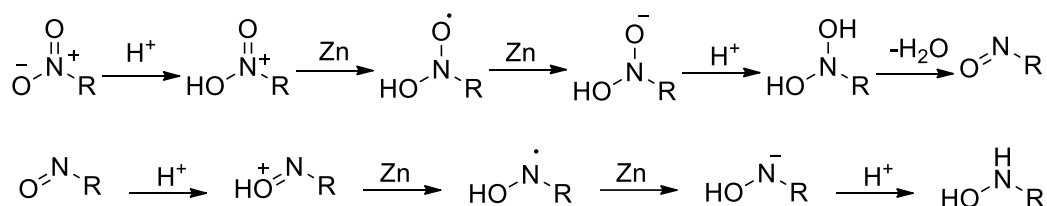
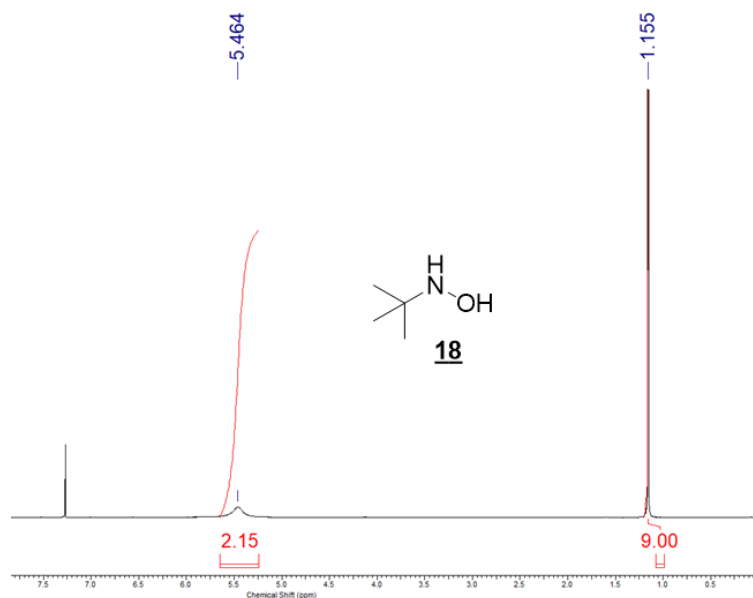


Schéma IV-15 : Mécanisme de réduction d'une fonction nitro en hydroxylamine en présence de zinc et en conditions acides

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'hydroxylamine **18** montre une superposition des signaux des atomes d'hydrogène des fonctions amine et hydroxyle (Figure IV-4).

Figure IV-4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de *N*-(*tert*-butyl)hydroxylamine

La condensation entre l'aldéhyde **16** et l'hydroxylamine **18** dans le dichlorométhane permet d'obtenir la nitroène **19** après agitation à 40°C pendant 3h (Schéma IV-16).

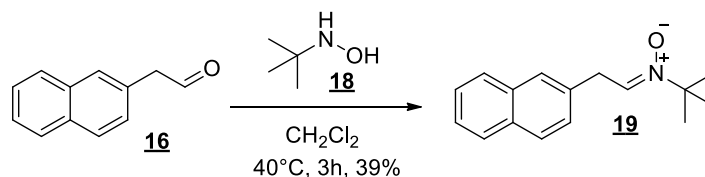


Schéma IV-16 : Condensation entre l'aldéhyde **16** et l'hydroxylamine **18**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la nitroène **19** montre bien l'apparition du pic dû au groupement *tert*-butyle suite à la condensation à 1.54 ppm (Figure IV-5).

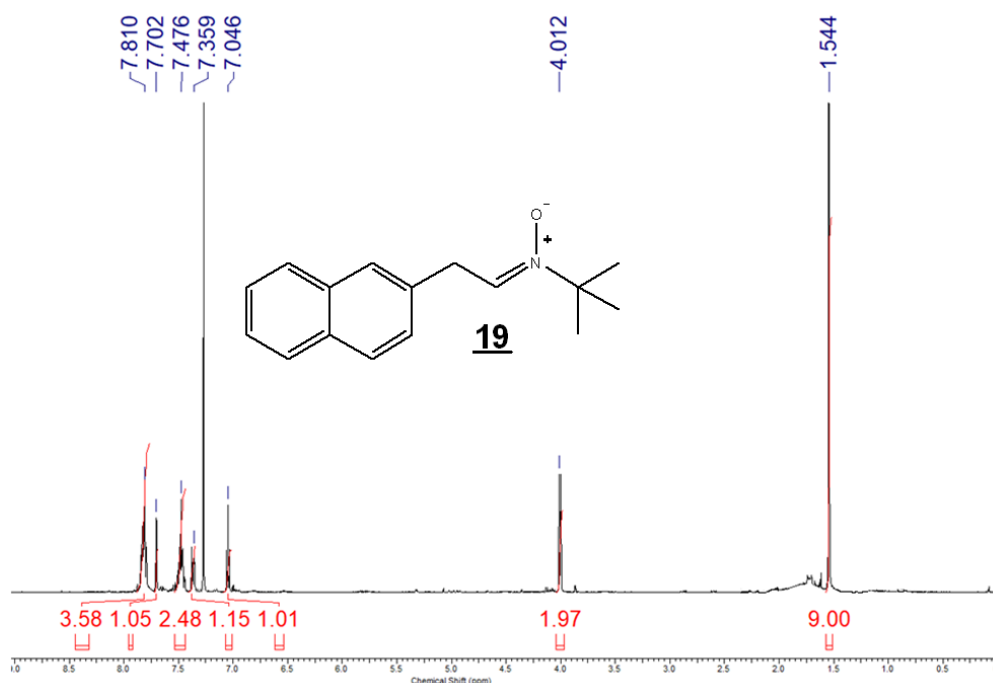


Figure IV-5 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la nitroène **19**

## II.B Calcul de constante de piégeage $C_{SC}$

Dans le but de calculer la constante d'addition des macroradicaux sur la nitroène  $k_{ad,macro}$  et a fortiori la valeur de la constante de piégeage  $C_{SC}$ , nous avons réalisé des tests de polymérisation du styrène en faisant varier la concentration en nitroène. En ne considérant que les valeurs de conversion inférieures à 5% (pour ne pas tenir compte de l'influence du ratio monomère/nitroène sur la distribution des masses molaires), il nous est alors possible de tracer l'inverse du degré de polymérisation de styrène des échantillons en fonction de la concentration en nitroène (Figure IV-6).

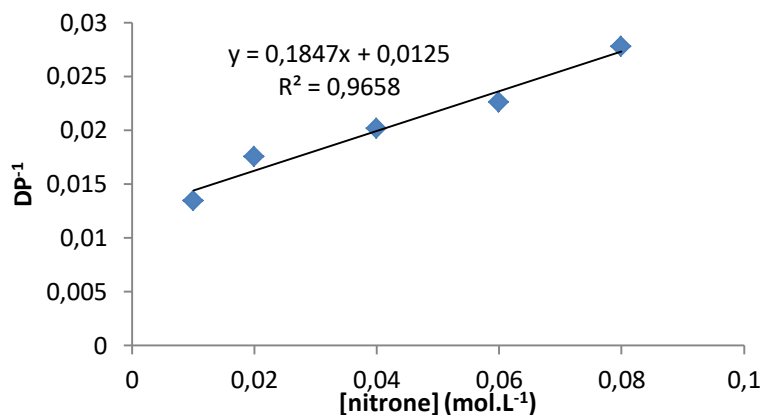


Figure IV-6 : Évolution de l'inverse du degré de polymérisation en fonction de la concentration en nitroène pour l'ESCP du styrène

En revenant à l'équation précédemment présentée, nous pouvons donc conclure que la pente correspond au rapport de  $0.5C_{SC}$  sur la concentration en monomère :

$$pente = \frac{0.5C_{SC}}{[M]}$$

Nous connaissons la valeur de la concentration en monomère ( $[M]=8,7 \text{ g.L}^{-1}$ ), ce qui nous permet d'obtenir la valeur de  $C_{SC} = 3,21$ .

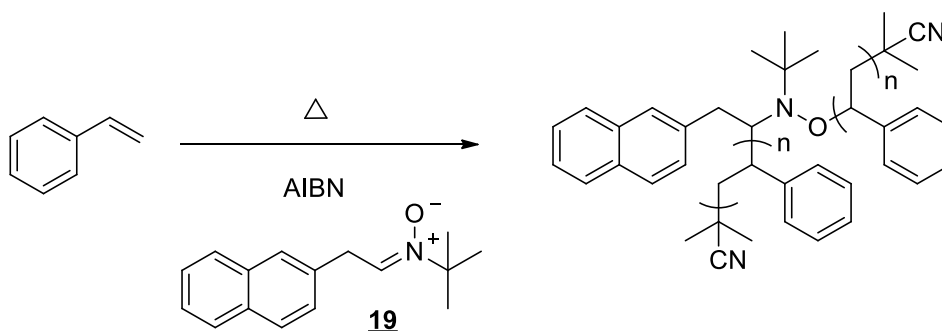
Nous rappelons que la constante de piégeage  $C_{SC}$  équivaut au rapport entre la constante d'addition des macroradicaux sur la nitroène sur la constante de propagation. La constante de propagation du styrène est connue à  $60^{\circ}\text{C}^{14}$  ( $k_p(\text{styrène}) = 340 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). Nous pouvons donc déduire la valeur de  $k_{ad,macro}$  à partir de la valeur de la constante  $C_{SC}$  ( $k_{ad,macro} = 1093 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). Ces valeurs sont supérieures à celles de **N1** à **N4** et à la PBN puisque la liaison  $\text{C}=\text{N}$  est moins encombrée dans la nitroène **19**. Puisque la valeur de  $C_{SC}$  est proche de 3, nous devrions nous retrouver dans le cas où le monomère et la nitroène sont consommés à la même vitesse pendant la polymérisation.

### III Réaction d'ESCP

#### III.A Synthèse de polystyrène

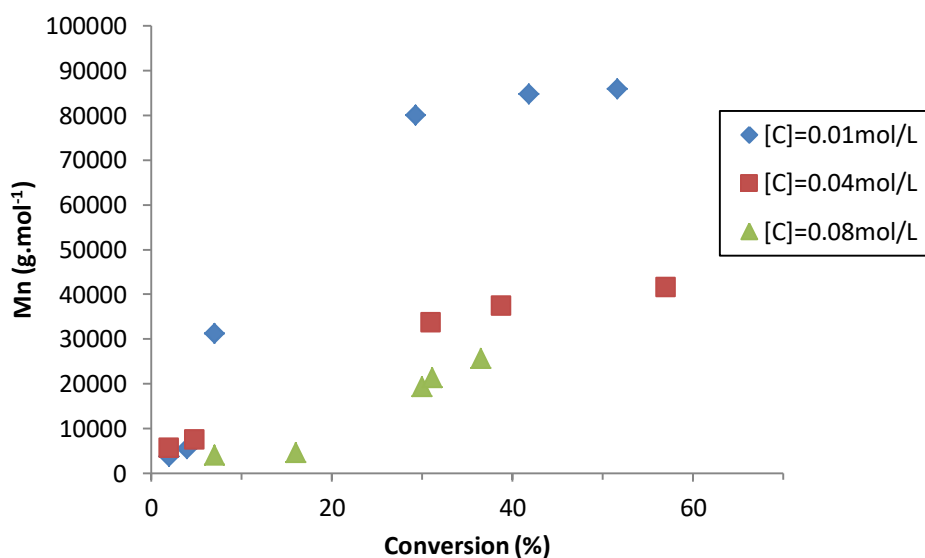
La polymérisation du styrène a été réalisée en mélangeant de la nitroène (en concentrations de  $0.01$  à  $0.08 \text{ mol.L}^{-1}$ ) au styrène ( $4 \text{ mL}$ ) en présence d'AIBN ( $0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Le mélange est ensuite chauffé à 60°C ce qui permet de décomposer l'AIBN et amorcer la polymérisation (Schéma IV-17).



**Schéma IV-17 : Polymérisation du styrène en présence de la nitroène 19 dans des conditions d'ESCP thermique**

La figure IV-7 montre l'évolution des masses molaires de polystyrène en fonction de la conversion. Nous pouvons remarquer que les masses molaires augmentent lorsque la concentration en nitroène diminue. Nous observons également que les masses molaires semblent constantes pour des conversions supérieures à 30%. Il semble alors qu'il y ait deux régimes : un premier où la masse molaire augmente avec la conversion, puis un second à partir de 30% de conversion où la masse molaire semble se stabiliser et devenir constante. Ici, nous avons une constante  $C_{SC}$  égale à 3,21 et nous remarquons successivement les deux comportements  $CSC > 3$  et  $CSC \approx 1$ .

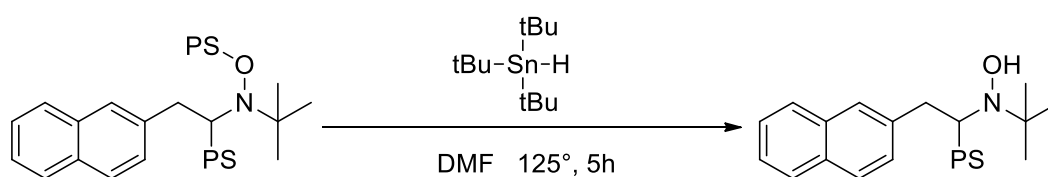


**Figure IV-7 : Évolution des masses molaires en fonction de la conversion pour l'ESCP du styrène à 60°C à différentes concentrations en nitroène 19**

### III.B Dissociation thermique et photochimique

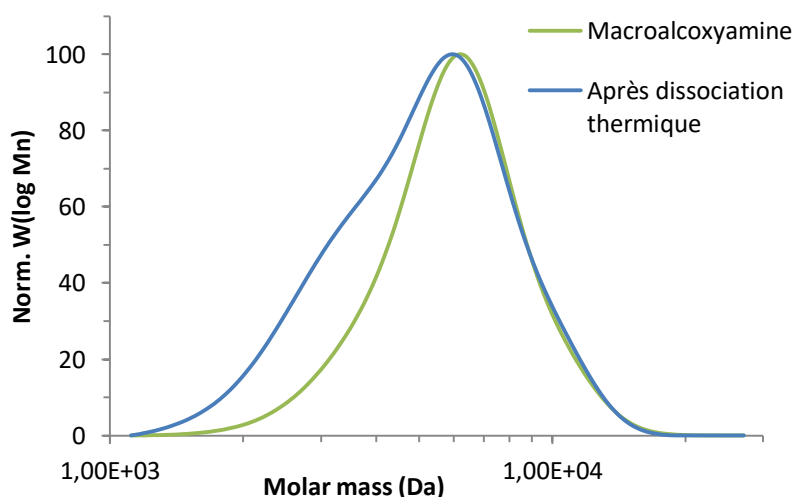
#### III.B.1 Dissociation thermique

Nous avons souhaité confirmer que la fonction alcoxyamine pouvait bien se dissocier sous mode thermique en présence d'hydrure de tributylétain dans le DMF (Schéma IV-18). En chauffant l'échantillon à 125°C pendant 5h, la macroalcoxyamine peut se dissocier et les radicaux peuvent arracher un atome d'hydrogène pour former une macrohydroxylamine et une chaîne morte.



**Schéma IV-18 : Réaction de décomposition de la macroalcoxyamine synthétisée par ESCP et piégeage par l'hydrure de tributylétain**

L'analyse après traitement par SEC montre que la dissociation est partielle puisque nous observons un épaulement de la courbe au niveau des faibles masses molaires ( $\sim 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) alors que la masse du polymère initial est de  $5800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figure IV-8). Ce résultat montre une absence de réactivité du polymère obtenu qui pourrait être due à la formation de chaînes mortes par recombinaison.

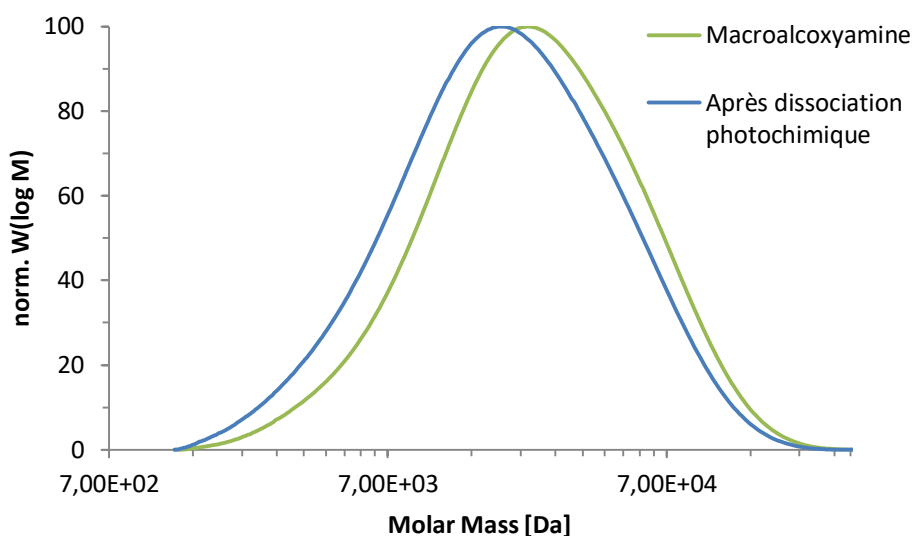


**Figure IV-8 : Évolution des masses molaires de polystyrène formé par ESCP ( $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ) avant ( $M_n = 5800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\mathcal{D} = 1.15$ ) et après ( $M_n = 4500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\mathcal{D} = 1.23$ ) dissociation des chaînes de façon thermique (125°C) en présence d'hydrure de tributylétain (100 éq.)**

## III.B.2 Dissociation photochimique

Nous avons également cherché à vérifier que la macroalcoxyamine formée pouvait se dissocier sous irradiation lumineuse, nous avons donc réalisé un test de dissociation photochimique en présence d'hydrure de tributylétain dans le DMF. En illuminant l'échantillon à 300 nm ( $8,5 \cdot 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$  dans la cavité Rayonet) pendant 5h, la macroalcoxyamine peut se dissocier et les radicaux peuvent arracher un atome d'hydrogène pour former une macrohydroxylamine et une chaîne morte.

L'analyse par SEC après traitement de la réaction montre une différence des masses molaires avant et après réaction (Figure IV-9). Cependant, les masses molaires ne sont pas exactement divisées par 2 (passage de  $15600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $12200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Il se peut que les chaînes de polymères formées et piégées ne soient pas de la même longueur ou que l'énergie d'irradiation ait été trop forte ce qui a pu provoquer la rupture homolytique à d'autres niveaux de la chaîne.

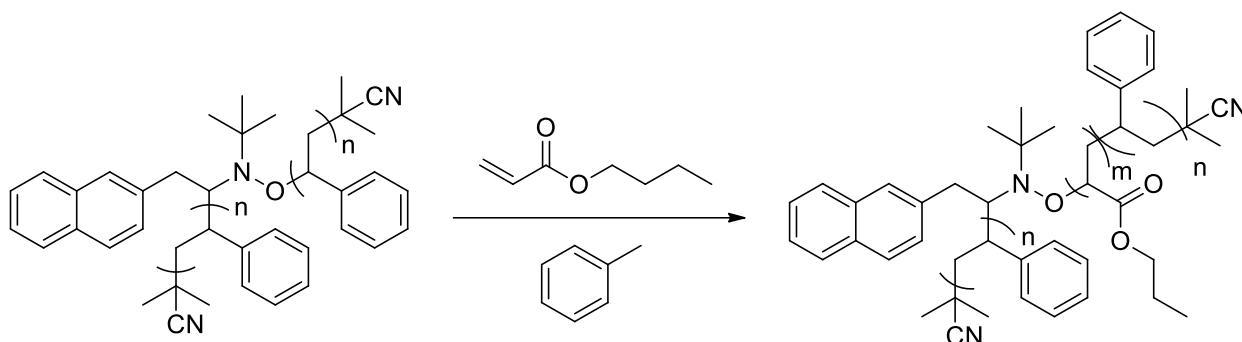


**Figure IV-9 : Distribution des masses molaires de polystyrène formé par ESCP avant (-  $M_n = 15600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\bar{D} = 2.05$ ) et après (-  $M_n = 12200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\bar{D} = 2.17$ ) dissociation des chaînes sous irradiation lumineuse en présence d'hydrure de tributylétain**

## III.C Synthèse de copolymères à blocs

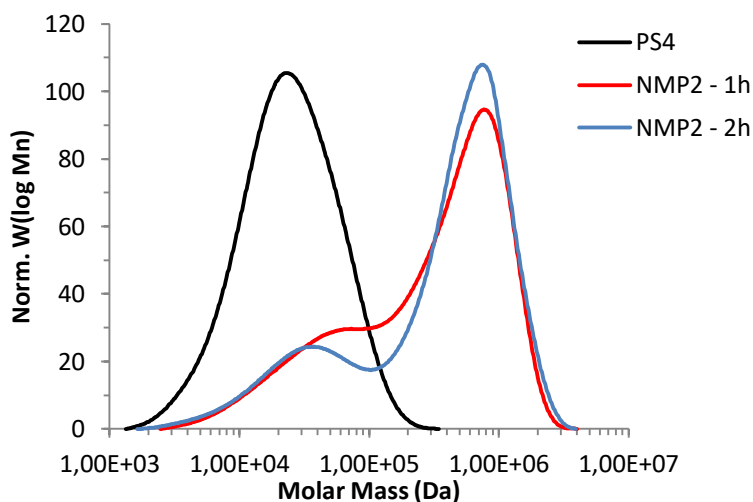
Les chaînes de polystyrène précédemment synthétisées par ESCP ont été utilisées pour réaliser des expériences de NMP<sup>2</sup> afin de vérifier leur aptitude à réamorcer une réaction de polymérisation et ainsi à former des copolymères à blocs.

Dans ce but, nous avons utilisé l'acrylate de *n*-butyle (1 mL) comme second monomère en solution dans le toluène (0.5 mL) avec un ratio de 1 : 2000 entre le polystyrène (0.214 mmol) et le monomère (Schéma IV-19).



**Schéma IV-19 : Réaction de réamorçage des chaînes de polystyrène préparées par ESCP sous des conditions de NMP<sup>2</sup> avec l'acrylate de *n*-butyle**

Pour réaliser ces tests de réamorçage, nous avons utilisé la cavité Rayonet munie de néons de 300 nm ( $8,5 \cdot 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^2$ ). À partir d'une heure de réaction, il est possible de remarquer la formation de polymères de très haute masse molaire mais avec une distribution bimodale puisqu'il reste du polymère de départ qui n'a pas réagi (Figure IV-10).



**Figure IV-10 : Évolution de la distribution des masses molaires au cours d'une réaction de réamorçage de polymérisation d'acrylate de *n*-butyle dans des conditions de NMP<sup>2</sup> à 300 nm**

La présence de cette distribution bimodale pourrait être due à l'existence de chaînes de polymères qui n'ont pas réagi mais aussi à la présence de chaînes de polymères mortes (recombinaison de deux radicaux). La présence de chaînes mortes pourrait suggérer le manque d'efficacité de la réaction d'ESCP pour préparer ces macroalcoxyamines, c'est pourquoi nous avons cherché à synthétiser des macroalcoxyamines par une autre voie à savoir par NMRC.

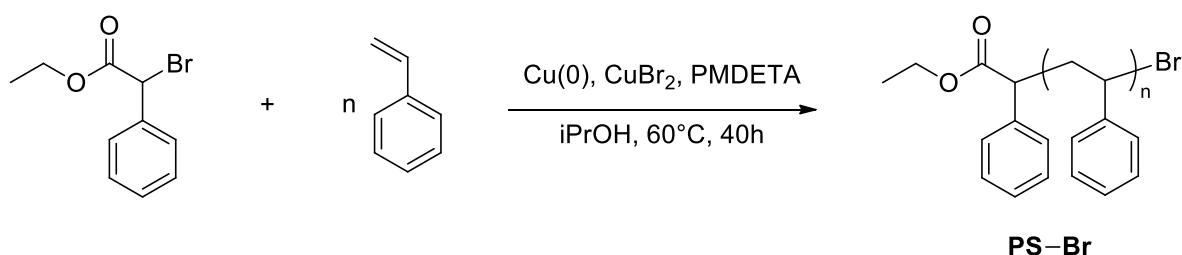
## IV Réaction de NMRC

Nous avons présenté précédemment la technique de NMRC. Contrairement à la réaction d'ESCP, les chaînes de polymères doivent être préparées au préalable afin de générer la macroalcoxyamine désirée. Nous verrons donc d'abord comment nous avons préparé les chaînes de polymères.

### IV.A Synthèse de polystyrène

Des petites chaînes de polystyrène ont été synthétisées par réaction d'ATRP catalysée par du cuivre(0). Cette méthode nous permet d'obtenir des chaînes vivantes et réactives avec un indice de polydispersité très proche de l'unité. Cela nous permettra par la suite d'obtenir un polymère dont la dispersité des masses molaire sera plus faible que ceux obtenus par ESCP.

En suivant la méthode de Whitfield et al<sup>15</sup>, de l'éthyl  $\alpha$ -bromophénylacétate a été utilisé comme amorceur de polymérisation pour le styrène et ce, en présence de cuivre(0), de dibromure de cuivre, de ligand PMDETA dans l'isopropanol (Schéma IV-20). Après chauffage à 60°C pendant 40h et purification, nous obtenons des chaînes de polymères ( $M_n = 2700 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dont la dispersité est de 1,14.



**Schéma IV-20 : Polymérisation du styrène dans des conditions d'ATRP**

Une fois les chaînes synthétisées, nous pouvons les utiliser pour former les macroalcoxyamines souhaitées en piégeant ces chaînes par la nitroène **19** en présence de cuivre(0), de bromure de cuivre, de ligand PMDETA dans le DMSO d'après la méthode de Junkers<sup>16</sup>. Après agitation à 60°C pendant 20h, les macroalcoxyamines sont obtenues avec un rendement de 62%, une masse molaire de  $M_n = 6300 \text{ g.mol}^{-1}$  et une dispersité de 1.14 (Schéma IV-21).



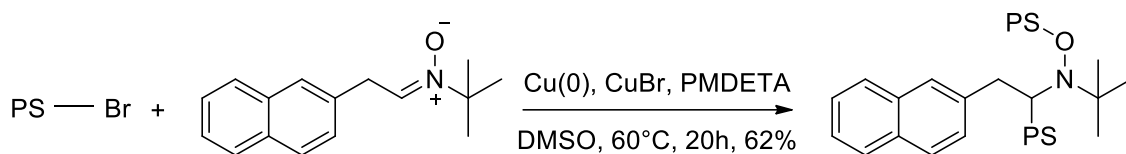


Schéma IV-21 : Réaction de NMRC de la nitrone 19

Cependant, après traitement, nous avons remarqué un léger épaulement pour les grandes valeurs de masses molaires. Nous avons donc cherché à répéter cette expérience en faisant varier certaines conditions mais en gardant les mêmes chaînes préalablement synthétisées. Nous avons changé la nature du solvant et modifié la température de réaction (Tableau IV-3).

Expériences	Eq Cu(0)	Eq. Nitrone	Eq PMDETA	EQ CuBr	Solvant	Température (°C)
<b>Exp 1</b>	1	5	1	0.1	DMSO	60
<b>Exp 2</b>	1	5	1	0.1	DMSO	RT
<b>Exp 3</b>	1	5	1	0.1	Toluène	60
<b>Exp 4</b>	1	5	1	0.1	THF	60

Tableau IV-3 : Optimisation des conditions expérimentales pour la formation de macroalcoxyamines à partir de chaînes de polymères préalablement synthétisées par ATRP

Nous avons analysé les masses molaires de ces différentes expériences par SEC. À titre indicatif, la distribution en masse molaire des chaînes de polymères vivantes apparaît sur la Figure IV-11.

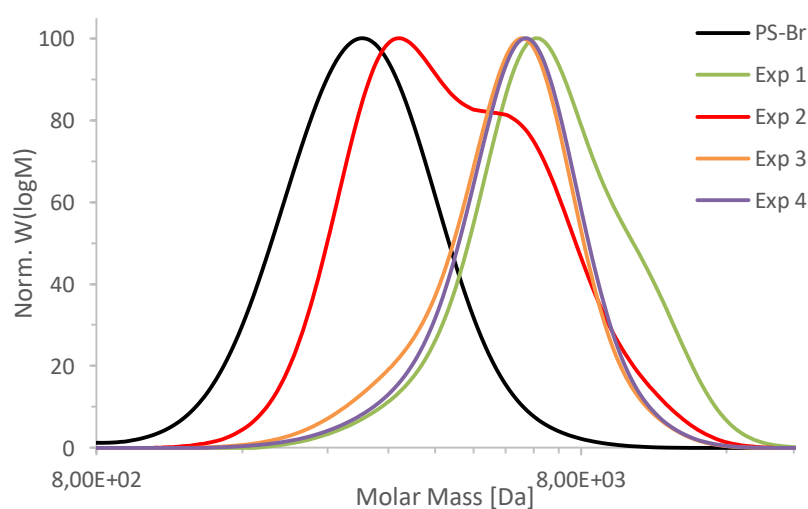


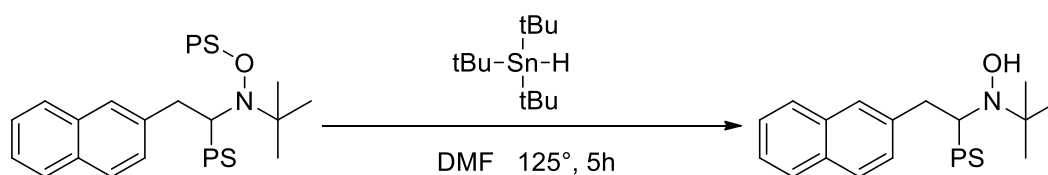
Figure IV-11 : Distribution des masses molaires de différentes expériences de NMRC à partir de chaînes de polystyrène préalablement préparées par ATRP

Nous pouvons donc bien observer l'épaule sur la courbe du premier échantillon pour de grandes masses molaires. Par ailleurs, l'expérience 2 montre que l'absence de chauffage n'est pas propice à la formation quantitative de macroalcoxyamines mais cela reste possible puisque nous pouvons observer une distribution bimodale. Nous remarquons dans la courbe de l'expérience 3 un léger épaule au niveau des petites valeurs de masses molaires qui pourrait être dû à la présence de chaînes qui n'ont pas réagi ou de chaînes mortes. Cette dernière hypothèse peut être écartée puisque nous avons utilisé les mêmes chaînes issues de la même réaction pour les 4 expériences. À part pour l'expérience 2 où l'absence de réactivité est due au manque d'énergie, aucune autre expérience indique la présence de chaînes mortes ou n'ayant pas réagi. Les masses molaires et les dispersités des polymères obtenus sont notés dans le tableau IV-4.

Expériences	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Đ
PS-Br	2600	1.15
Exp 1	6400	1.15
Exp 2	4000	1.22
Exp 3	5300	1.13
Exp 4	5600	1.11

**Tableau IV-4 : Masses molaires et dispersités de différents tests de NMRC à partir de chaînes PS-Br préalablement préparées**

Afin de vérifier que la fonction alcoxyamine soit effectivement au milieu de la chaîne, nous avons cherché à piéger les radicaux après dissociation à l'aide d'hydruure de tributylétain en solution dans le DMF (Schéma IV-22). La réaction a été effectuée à 125°C pendant 5h.



**Schéma IV-22 : Décomposition de la macroalcoxyamine synthétisée par NMRC et piégeage par l'hydruure de tributylétain**

Nous avons réalisé un essai de décomposition thermique sur un des échantillons. Nous observons une distribution bimodale qui indique cependant que des chaînes de polystyrène ont pu être scindées au niveau de la fonction alcoxyamine qui se trouve bien au milieu puisque les masses molaires ont été divisées par deux, avec la différence de masse molaire liée au chromophore (Figure IV-12).

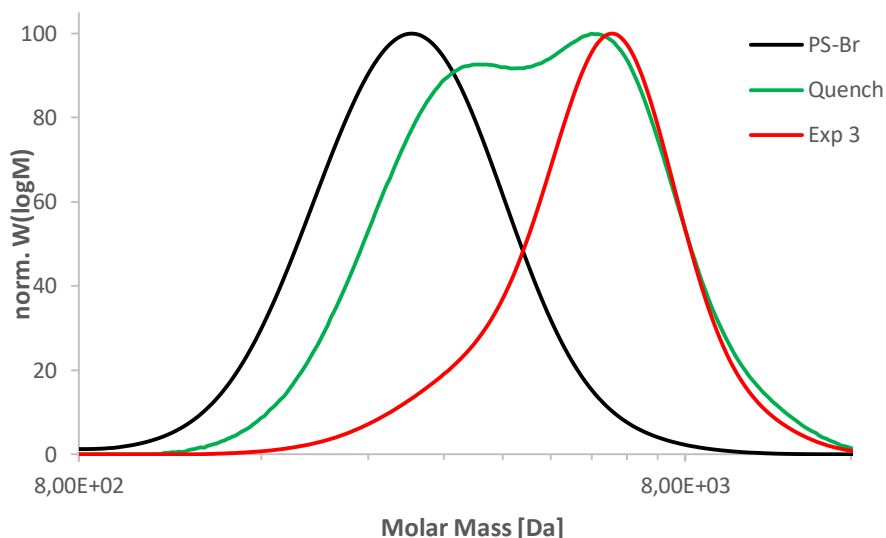
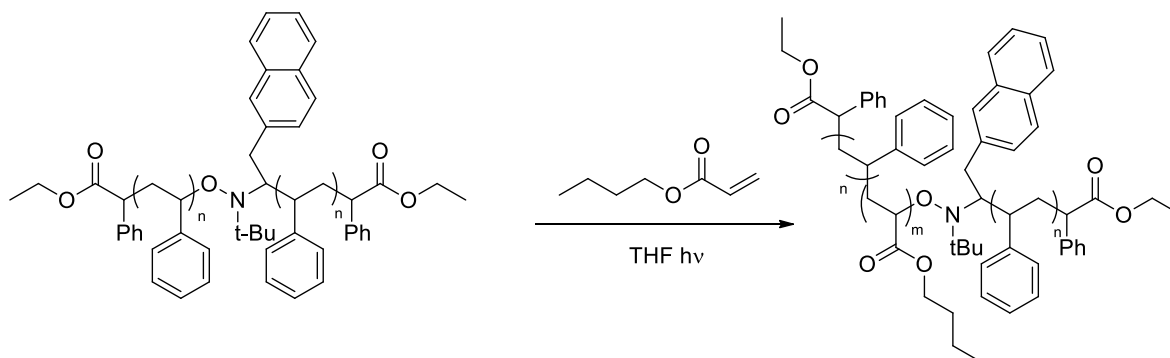


Figure IV-12 : Évolution des masses molaires avant ( $M_n = 5300 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $\mathcal{D} = 1.13$ ) et après ( $M_n = 4000 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $\mathcal{D} = 1.22$ ) décomposition d'une macroalcoxyamine synthétisée par NMRC en présence d'hydruure de tributylétain à  $125^\circ\text{C}$  pendant 5h

Cependant, la distribution bimodale que nous observons montre que toutes les chaînes ne se décomposent pas. Cela peut montrer une compétition entre la réaction d'arrachement et la réaction de recombinaison des radicaux ou une absence de réactivité des chaînes. Par ailleurs, aucune décomposition n'a été observée sous irradiation lumineuse.

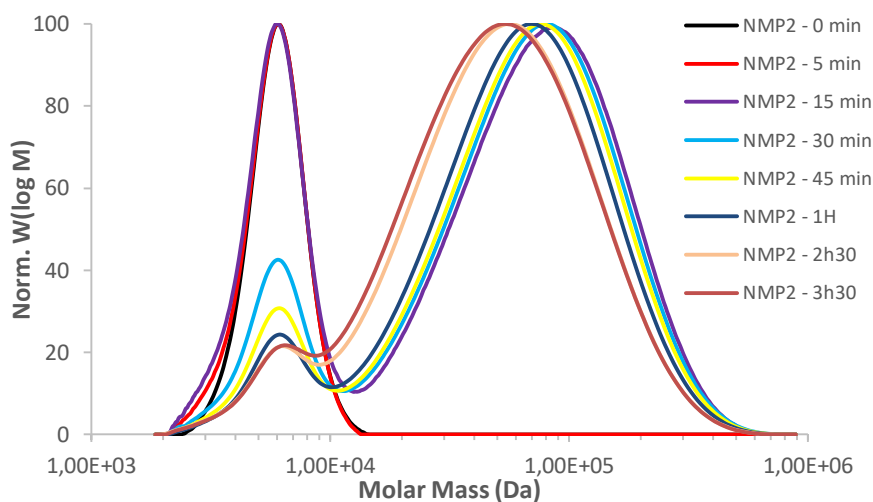
#### IV.B Synthèse de copolymères à blocs par réamorçage

Puisque nous avons déjà montré que les macroalcoxyamines pouvaient se dissocier, ces macroalcoxyamines PS ont été utilisées pour vérifier leur aptitude à réamorcer une polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle pour former des copolymères à blocs sous irradiation lumineuse. Dans ce but, nous avons préparé une solution de macroalcoxyamines polystyrène formées par NMRC dans le THF avec de l'acrylate de *n*-butyle avec un ratio polymère/monomère de 1 : 2000 (Schéma IV-23).



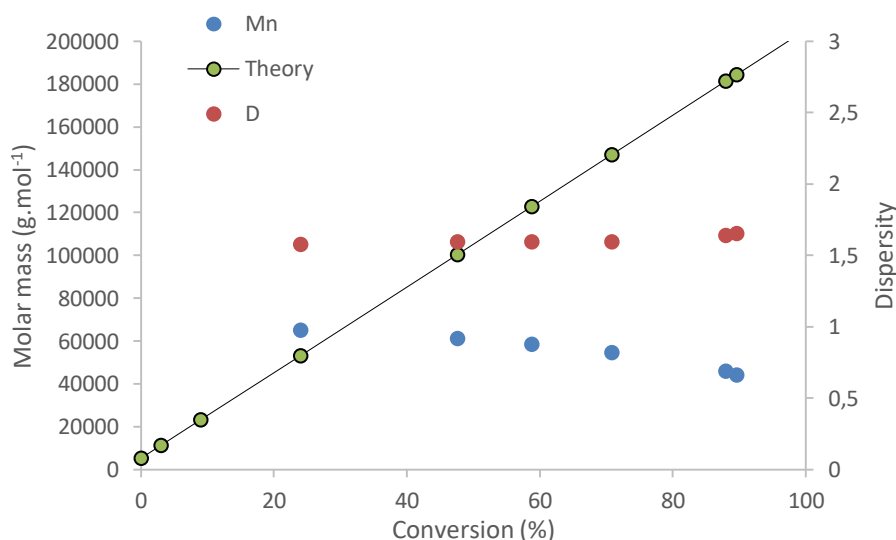
**Schéma IV-23 : Réaction de réamorçage de polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle par une macroalcoxyamine préparée par NMRC sous irradiation lumineuse**

Ce test de réamorçage a été effectué en utilisant la cavité Rayonet à 300 nm ( $8,5 \cdot 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Nous pouvons remarquer la diminution de la quantité de polymère initiale et l'apparition d'une distribution bimodale ce qui indique un réamorçage efficace (Figure IV-13).



**Figure IV-13 : Évolution des masses molaires pendant une réaction de réamorçage de polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle par une macroalcoxyamine préparée par NMRC sous irradiation lumineuse (300 nm ;  $8,5 \cdot 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).**

Il reste toutefois des chaînes non amorcées bien que nous pouvons remarquer la formation d'un copolymère avec des distributions de masses molaires plus élevées. Cependant, nous remarquons également que plus la conversion augmente, plus les masses molaires diminuent (Figure IV-14).



**Figure IV-14 : Évolution des masses molaires et de l'indice de polydispersité en fonction de la conversion pendant la réaction de réamorçage de polymérisation de l'acrylate de n-butyle par une macroalcoxyamine préparée par NMRC sous irradiation lumineuse (300 nm ;  $8,5 \cdot 10^3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ )**

Les différents tests de décomposition et de synthèse de copolymères à blocs nous ont montré que le réamorçage de polymérisation peut avoir lieu mais qu'il donnait toujours lieu à une distribution bimodale. Cela pourrait être dû à un problème de stabilité de la macroalcoxyamine et a fortiori du nitroxyde correspondant ou encore à un manque de sélectivité lors de la dissociation de la macroalcoxyamine.

Au cours de ce chapitre, nous avons montré la facilité de réaliser des polymères par un procédé ESCP ou NMRC. Nous avons vérifié que la fonction aminoxyle était au milieu de la chaîne de polymère et qu'il était effectivement possible de réamorcer ces chaînes sous irradiation lumineuse en présence d'un autre monomère. Cependant, nous avons remarqué que la dissociation photochimique n'est pas aussi efficace que le mode thermique. La dissociation photochimique ne semble pas être sélective puisque les masses molaires n'étaient pas divisées par 2.

## V Bibliographie

- (1) Wong, E. H. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. Enhanced Spin Capturing Polymerization: An Efficient and Versatile Protocol for Controlling Molecular Weight Distributions. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (21), 7273–7279.
- (2) Wong, E. H. H.; Stenzel, M. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. The Kinetics of Enhanced Spin Capturing Polymerization: Influence of the Nitron Structure. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, *47* (4), 1098–1107.
- (3) Fischer, H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3581–3610.
- (4) Junkers, T.; Wong, E. H. H.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Formation Efficiency of ABA Blockcopolymers via Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP): Locating the Alkoxyamine Function. *Macromolecules* **2009**, *42* (14), 5027–5035.
- (5) Ananchenko, G. S.; Fischer, H. Decomposition of Model Alkoxyamines in Simple and Polymerizing Systems. I. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-N-Oxyl-Based Compounds. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2001**, *39* (20), 3604–3621.
- (6) Zang, L.; Wong, E. H. H.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. Control of Methyl Methacrylate Radical Polymerization via Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP). *Polymer* **2010**, *51* (17), 3821–3825.
- (7) Bosson, J. Photopolymérisation Radicalaire Contrôlée Par Les Nitroxydes : Synthèse d'alkoxyamines Photosensibles, Études Mécanistiques et Applications, Aix-Marseille Université, 2015.
- (8) Wong, E. H. H.; Boyer, C.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. Spin Capturing with Nitrones: Radical Coupling Reactions with Concurrent Introduction of Mid-Chain Functionality. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (11), 1959.
- (9) Ranieri, K.; Vandenberg, J.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. Nitron-Mediated Radical Coupling of Polymers Derived from Reverse Iodine-Transfer Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215* (20), 1991–2000.
- (10) Wong, E. H. H.; Stenzel, M. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C. Spin Capturing with “Clickable” Nitrones: Generation of Miktoarmed Star Polymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (8), 3785–3793.
- (11) Ellingboe, J. W.; Lombardo, L. J.; Alessi, T. R.; Nguyen, T. T.; Guzzo, F.; Guinasso, C. J.; Bullington, J.; Browne, E. N. C.; Bagli, J. F. Antihyperglycemic Activity of Novel Naphthalenylmethyl-3H-1,2,3,5-Oxathiadiazole 2-Oxides. *J. Med. Chem.* **1993**, *36* (17), 2485–2493.
- (12) Calder, A.; Forrester, A.; Hepburn, S. P. 2-Methyl-2-Nitrosopropane and its Dimer. *Org. Synth.* **1972**, *52*, 77.
- (13) Bonnett, R.; Brown, R. F.; Clark, V. M.; Sutherland, I. O.; Todd, A. Experiments towards the Synthesis of Corrins. Part II The Preparation and Reactions of Pyrroline 1-Oxides. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2094.
- (14) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F.-D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 1. Propagation Rate Coefficient for Styrene. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (10), 3267–3280.
- (15) Whitfield, R.; Anastasaki, A.; Nikolaou, V.; Jones, G. R.; Engelis, N. G.; Discekici, E. H.; Fleischmann, C.; Willenbacher, J.; Hawker, C. J.; Haddleton, D. M. Universal Conditions for the Controlled Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Styrene via Cu(0)-RDRP. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (2), 1003–1010.

- (16) Ranieri, K.; Conradi, M.; Chavant, P.-Y.; Blandin, V.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T. Enhanced Spin-Capturing Polymerization and Radical Coupling Mediated by Cyclic Nitrones. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65* (8), 1110.





# Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse portent sur la synthèse d'alcoxyamines photosensibles capables d'amorcer et contrôler efficacement une réaction de NMP<sup>2</sup> et sur l'étude de leur comportement sous irradiation. Nous avons, par la suite, cherché à évaluer la capacité de certaines alcoxyamines obtenues à amorcer une réaction de photopolymérisation sous irradiation lumineuse. Enfin, nous avons tenté de préparer des copolymères à blocs par NMP<sup>2</sup> à partir d'alcoxyamines obtenues par réaction d'ESCP et de NMRC.

Le chapitre d'introduction sur la photopolymérisation radicalaire contrôlée montre l'intérêt de la technique de NMP<sup>2</sup>, sa facilité de mise en œuvre ou encore la possibilité de réaliser des microstructures qui en font une technique de choix pour des réactions de photopolymérisation.

Nous avons ensuite montré que les nitroxydes cycliques étaient plus stables que les nitroxydes linéaires sous irradiation lumineuse. C'est pourquoi nous avons choisi la structure très stable du TMIO comme base de nos nitroxydes à laquelle nous avons introduit le chromophore anthraquinone. L'étude RPE du nitroxyde AQ-TMIO a montré qu'il était stable sous exposition UV. Par la suite, nous avons fait varier la structure du fragment alkyle libéré afin de mieux appréhender le comportement des bouts de chaînes de polymères pendant la réaction de NMP<sup>2</sup>. Après leur préparation, nous avons réalisé une étude du comportement de ces alcoxyamines sous irradiation UV. Nous avons pu remarquer une dissociation sélective et quantitative pour l'alcoxyamine portant le fragment de type styryle. D'autres fragments comme celui de type hexyle ne montrent probablement aucune dissociation à cause d'une énergie de dissociation de liaison NO-C trop élevée. Par ailleurs, nous avons remarqué que l'anthraquinone était capable de réaliser des réactions secondaires d'arrachement d'atome d'hydrogène, ce qui empêche alors le transfert efficace d'énergie de l'anthraquinone au reste de la molécule pour que la dissociation de la liaison NO-C puisse avoir lieu. Les tests de photopolymérisation du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle par l'alcoxyamine AQ-TMIO-Sty, qui était le meilleur candidat, n'ont malheureusement montré aucun résultat intéressant.

Afin d'éviter ces réactions secondaires, nous avons alors fonctionnalisé le nitroxyde TMIO avec un autre chromophore qui possède un comportement différent de l'anthraquinone. Pour cela, nous avons choisi le naphthalène qui absorbe à des longueurs d'onde plus faibles que l'anthraquinone. L'énergie absorbée, plus grande que pour les alcoxyamines de type AQ-TMIO, permet aussi une dissociation sélective et quantitative de l'alcoxyamine Naph-TMIO-Sty mais ne permet cependant pas la libération d'un fragment hexyle. Les tests de photopolymérisation du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle n'ont également montré aucun résultat intéressant.

Enfin, l'utilisation de nitrone permet d'obtenir aisément des macroalcoxyamines par réaction d'ESCP ou par réaction de NMRC en présence de chaînes de polymères préalablement préparées par ATRP. Ces techniques ont l'avantage de présenter un très bon contrôle des masses molaires des polymères formés mais surtout il est facile d'obtenir des nitrones qui demandent moins d'étapes de synthèse que les nitroxydes ou les alcoxyamines. Les macroalcoxyamines formées ont montré qu'elles pouvaient se dissocier en mode thermique et en mode photochimique. Des réactions de NMP<sup>2</sup> ont donc été menées et ont ainsi produit des copolymères à blocs sous irradiation lumineuse à partir des macroalcoxyamines obtenues précédemment. Il faut toutefois débattre de cette réussite puisque nous obtenons un réamorçage partiel avec des polymères finaux qui ont des distributions de masses molaires bimodales.

Le travail de cette thèse montre l'importance de la structure des alcoxyamines utilisées pour le contrôle d'une réaction de NMP<sup>2</sup>. Ces alcoxyamines doivent répondre à certains critères puisqu'elles doivent, entre autres, pouvoir se dissocier de manière sélective sous irradiation lumineuse, le fragment alkyle libéré doit pouvoir amorcer une polymérisation et le nitroxyde correspondant doit être stable sous irradiation afin d'être capable de contrôler la polymérisation.

L'effort principal de notre recherche s'est porté sur la synthèse des nitroxydes, des alcoxyamines et sur l'étude de leur comportement sous irradiation lumineuse en absence ou en présence de monomères (styrène ou acrylate de *n*-butyle). Nous avons remarqué leur absence de réactivité dans des conditions de NMP<sup>2</sup>.

Dans la continuité de ce travail, nous pourrions penser à fonctionnaliser le nitroxyde TMIO avec d'autres chromophores pour permettre l'absorption dans le domaine du visible. En effet, les molécules présentées dans ce manuscrit sont actives sous irradiation lumineuse dans la gamme de l'ultraviolet (UV). Ce rayonnement UV est très énergétique pouvant conduire à des réactions non souhaitées. De plus, il est dangereux pour l'expérimentateur et est produit par une source de lumière qui est en général très coûteuse. L'utilisation de LEDs serait une alternative peu coûteuse et peu dangereuse pour le manipulateur. Pour cela, il faut alors imaginer des nitroxydes qui absorbent dans le domaine du visible avec des chromophores plus conjugués.

Par ailleurs, le contrôle de la polymérisation de monomères non activés tels que l'éthylène et l'acétate de vinyle est un aspect de la NMP<sup>2</sup> qui demeure encore un défi d'actualité. D'après nos travaux, il serait intéressant de porter un effort sur des structures qui permettent une dissociation plus aisée tout en conservant une stabilité du nitroxyde sous irradiation lumineuse.



**Partie expérimentale**

---

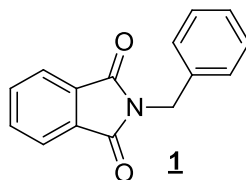
<b>I</b>	<b>Related to Chapter 2</b> .....	<b>194</b>
I.A	Synthesis of AQ-TMIO alkoxyamines .....	194
I.B	Calculations of molar extinction coefficient .....	204
<b>II</b>	<b>Related to Chapter 3</b> .....	<b>207</b>
II.A	Synthesis of Naph-TMIO alkoxyamines .....	207
II.B	Calculations of molar extinction coefficient .....	214
<b>III</b>	<b>Related to Chapter 4</b> .....	<b>216</b>
III.A	Synthesis of nitrone .....	216
III.B	Polymerization .....	218
III.B.1	ESCP conditions .....	219
III.B.2	Quenching conditions .....	219
III.B.3	Polymerization of styrene by ATRP .....	219
III.B.4	NMRC conditions .....	220
III.B.5	Repolymerization conditions .....	220

All reagents were purchased from Sigma Aldrich. All reactions were monitored by thin layer chromatography (Merck Silica Gel 60 F254) and visualized with UV light. Silica gel column chromatography was performed using silica gel 60 Å (230 - 400 mesh) from Sigma Aldrich.  $^1\text{H}$  NMR spectra were performed at 400 MHz and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra at 100 MHz. Chemical shifts ( $\delta$ ) for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra performed in  $\text{CDCl}_3$  are reported in ppm relative to the solvent residual peak: proton ( $\delta = 7.26$  ppm) and carbon ( $\delta = 77.16$  ppm). Multiplicity is indicated as follows: s (singlet); d (doublet); t (triplet); m (multiplet); dd (doublet of doublet); br s (broad singlet). Coupling constants are reported in Hertz (Hz). Mass spectra were recorded on a Synapt G2 HDMS (Waters) using electrospray as the ionization technique in positive ion mode. All MS analysis samples were prepared as solutions in methanol. Infrared spectra were recorded as neat samples using a Nicolet 870 Nexus Fourier Transform infrared spectrometer equipped with a DTGS TEC detector and an Attenuated Total Reflectance (ATR) accessory (Nicolet Instrument Corp., Madison, WI) using a Smart Endurance single reflection ATR accessory equipped with a composite diamond IRE with a  $0.75\text{ mm}^2$  sampling surface and a ZnSe focussing element. An Optical Path Difference (OPD) velocity of  $0.6329\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  and a gain of 8 were used. Spectra were collected in the spectral range  $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$  with a minimum of 8 scans, and  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution. EPR analyses were performed with a Bruker EMX EPR spectrometer and a Bruker ELEXSYS EPR spectrometer. Photodissociation analyses were performed with a Hamamatsu LC8 UV lamp as the light source.

## I Related to Chapter 2

### I.A Synthesis of AQ-TMIO alkoxyamines

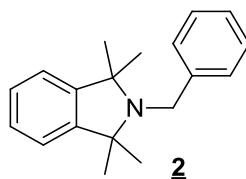
#### I.A.1 Synthesis of N-benzylphthalimide 1



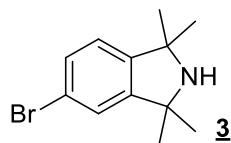
To a well-stirred solution of phthalic anhydride (60.0g, 405 mmol, 1.0 eq.) in glacial acetic acid (400 mL) was added dropwise benzylamine (70 mL, 648 mmol, 1.6 eq). After addition, the mixture was stirred under reflux ( $130^\circ\text{C}$ ) for 1h30 and then poured on ice water

(~1 L). The precipitate was filtrated and washed with cold water. Pure N-benzylphthalimide **1** was recovered after recrystallization in EtOH as colorless needles (76.8 g, 80% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.85 ppm (q, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.71 (q, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.44 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.33 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.86 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ). HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  260.0682; found 260.0689. These data are consistent with that previously reported by Hsieh *et al*<sup>1</sup>.

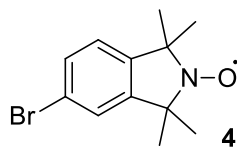
#### I.A.2 Synthesis of 2-benzyl-1,1,3,3-tetramethylisoindoline **2**



A flame dried 2-neck flask, equipped with a dropping funnel, a Dean-Stark apparatus and a cooler was placed under a positive pressure of argon. Methylmagnesium iodide 3M in diethyl ether (407 mL, 1.22 mol, 6.0 eq.) was heated at 80°C. After the complete removal of diethyl ether, the remaining paste was dissolved with anhydrous toluene and cooled down to 65°C. A solution of N-benzylphthalimide **1** (50 g, 211 mmol, 1.0 eq.) in anhydrous toluene (450 mL) was cannuled into the dropping funnel and was added dropwise to the Grignard reagent. The reaction mixture was heated slowly to 140°C and, the reflux was maintained for 3 hours. The dropping funnel, condenser and Dean-Stark apparatus were removed and after cooling back to room temperature, the mixture was diluted with heptane (1L) and was vigorously stirred for 30 minutes. The purple slurry was then filtered over Celite and rinsed with heptane. The filtrate was then bubbled with air over night and concentrated *in vacuo*. The crude product was passed through a column of basic alumina, eluting with *n*-heptane and concentrated *in vacuo*. Recrystallization from methanol afforded 2-benzyl-1,1,3,3-tetramethylisoindoline **2** as a white crystalline solid (13.1g, 25% yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.498 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.337 - 7.227 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.186 - 7.154 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.024 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.335 (s, 12H, 4 $\times$  $\text{CH}_3$ ). HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  266.1903; found 266.1914. These data are consistent with that previously reported by Griffiths *et al*<sup>2</sup>.

I.A.3 Synthesis of 5-bromo-1,1,3,3-tetramethylisoindoline **3**

A solution of 2-benzyl-1,1,3,3-tetramethylisoindoline **2** (4.0 g, 15.1 mmol, 1.0 eq.) in dichloromethane (50 mL) was cooled in an ice bath. After the addition of a solution of bromine (1.9 mL, 37.7 mmol, 2.5 eq.) in dichloromethane (40 mL) dropwise, aluminium chloride (7.2 g, 54.3 mmol, 3.6 eq.) was added to the mixture. The mixture was stirred in an ice bath for 2h. The reaction mixture was then poured on ice and stirred for 20 min. After the basification of the mixture with a solution of NaOH 10M, aqueous phase was extracted with dichloromethane. Organic phase were then washed with Brine and concentrated in vacuo. Methanol (40 mL) and sodium hydrogen carbonate (200 mg) were added to the previously obtained yellow oil. Hydrogen peroxide was added dropwise until there was no further effervescence. The mixture was then diluted with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M (80 mL) and extracted with dichloromethane. The organic phases were washed with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M solution and these acidic aqueous phases were extracted with dichloromethane. The remaining acidic aqueous phases were cooled in an ice bath and basified with NaOH 10M. The solution was extracted with dichloromethane and the thus obtained organic phases were washed with Brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated in vacuo. 5-bromo-1,1,3,3-tetramethylisoindoline **3** was recovered after washing the solid with pentane (4.1 g, 87% yield) <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.351 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H, H<sub>arom</sub>), 7.233 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H<sub>arom</sub>), 6.984 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H<sub>arom</sub>), 1.793 (s, 1H, NH), 1.436 - 1.427 (m, 12H, 4×CH<sub>3</sub>). HRMS: *m/z* calculated for C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BrN [M+H]<sup>+</sup> 254.0539; found 254.0547. These data are consistent with that previously reported by Keddie *et al*<sup>3</sup>.

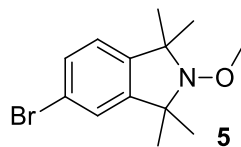
I.A.4 Synthesis of 5-Bromo-1,1,3,3-tetramethylisoindol-2-yloxyl **4**

A solution of 5-bromo-1,1,3,3-tetramethylisoindoline **3** (4.3 g, 16.9 mmol, 1.0 eq.) in dichloromethane (150 mL) was cooled down in an ice bath. After adding mCPBA (4.9 g, 22.0

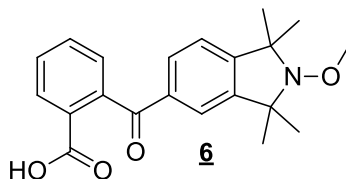


mmol, 1.3 eq.) in small portions, the mixture was allowed to stir at 0°C for 1 hour and at room temperature for another hour. The reaction was quenched with a solution of NaOH 1M (200 mL) and was allowed to stir for 20 minutes. The aqueous phase was extracted with dichloromethane and the combined organic phases were washed with water and Brine, dried with anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Column chromatography (silica gel, pentane: EtOAc 99 :1) afforded 5-Bromo-1,1,3,3-tetramethylisindol-2-yloxy **4** as a yellow solid (3.3g, 77% yield). HRMS:  $m/z$  calculated for C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrNONa [M+Na]<sup>+</sup> 291.0229; found 291.0230. These data are consistent with that previously reported by Micallef *et al.*<sup>20</sup>

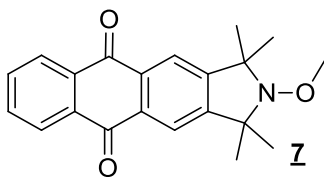
#### I.A.5 Synthesis of 5-bromo-2-methoxy-1,1,3,3-tetramethylisindoline **5**



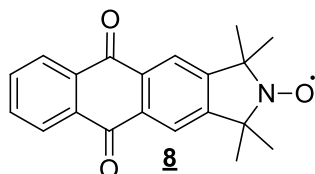
To a solution of 5-Bromo-1,1,3,3-tetramethylisindol-2-yloxy **4** (0.5 g, 1.86 mmol, 1.0 eq.) in DMSO (10 mL) at 0°C was added iron sulfate heptahydrate (1.29 g, 4.65 mmol, 2.5 eq.) in small portions. Hydrogen peroxide (1.0 mL, 9.3 mmol, 5 eq.) was then added dropwise for 20 min. The reaction was stirred at 0°C for 2 hours. After adding water (30 mL), the solution was extracted with diethyl ether. The organic phases were washed with Brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Flash chromatography (silica gel, pentane : ethylacetate 95 : 5) afforded 5-bromo-2-methoxy-1,1,3,3-tetramethylisindoline **5** as a yellow solid (0.37 g, 70% yield). R<sub>f</sub> = 0.7, methanol : chloroform, 1 : 19. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.356 - 7.331 (m, 1H, H<sub>arom</sub>), 7.218 (s, 1H, H<sub>arom</sub>), 6.968 (dd,  $J = 7.6, 1.2$  Hz, 1H, H<sub>arom</sub>), 3.769 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 1.413 (s, 12H, 4×CH<sub>3</sub>). HRMS:  $m/z$  calculated for C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>BrNO [M+H]<sup>+</sup> 284.0645; found 284.0643. These data are consistent with that previously reported by Chalmers *et al.*<sup>4</sup>

I.A.6 Synthesis of 2-(2-methoxy-1,1,3,3-tetramethylisoindoline-5-carbonyl)benzoic acid **6**

A solution of 5-bromo-2-methoxy-1,1,3,3-tetramethylisoindoline **5** (1.01 g, 3.55 mmol, 1.0 eq.) in anhydrous THF (10 mL) was placed under inert atmosphere of argon and cooled down to  $-78^{\circ}\text{C}$ . A solution of *n*-butyl lithium in hexane (2.5 M, 1.56 mL, 3.91 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise and the mixture was allowed to stir at  $-78^{\circ}\text{C}$  for 20 minutes. Phthalic anhydride (2.63 g, 17.77 mmol, 5.00 eq) was dissolved in anhydrous THF (50 mL) and cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$ . The first solution was added to the second dropwise at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture was stirred and allowed to return at room temperature overnight. After quenching with water (40 mL), the aqueous phase was extracted with chloroform and the combined organic extracts were washed with Brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Column chromatography (silica gel, dichloromethane) afforded 2-(2-methoxy-1,1,3,3-tetramethylisoindoline-5-carbonyl)benzoic acid **6** as a white solid (900 mg, 71% yield).  $R_f = 0.16$ , methanol : chloroform, 1 : 19.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.083 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.673 - 7.636 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.589 - 7.552 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.432 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.369 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.079 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.776 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.425 (s, 12H,  $4 \times \text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 196.85, 169.73, 151.19, 146.09, 142.73, 136.58, 133.13, 131.05, 130.00, 129.69, 128.15, 127.96, 122.49, 121.63, 67.35, 67.20, 65.66, 29.59, 25.83. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  2966, 2943, 1718, 1674, 1612, 1599, 1464, 1423, 1388, 1363, 1324, 1300, 1252, 1232, 1192, 1166, 1150, 1130, 1059, 1041, 1002, 974, 963, 933, 913, 874, 844, 801, 789, 778, 761, 741, 707, 679, 648 and  $632\text{ cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  354.1700; found 354.1695.

I.A.7 Synthesis of 2-methoxy-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **7**

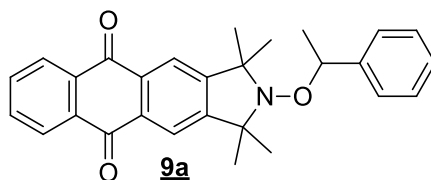
2-(2-methoxy-1,1,3,3-tetramethylisoindoline-5-carbonyl)benzoic acid **6** (300 mg, 0.85 mmol, 1.0 eq.) was added in small portions to concentrated sulfuric acid (25 mL). The mixture was stirred at 115°C for 8 hours and then carefully dropwise on cold water in an ice bath. The precipitate was collected by vacuum filtration and washed with water. Purification via column chromatography (silica gel, dichloromethane) afforded 2-methoxy-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **7** as a light yellow solid (224 mg, 78% yield).  $R_f = 0.55$ , dichloromethane.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.316 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 8.059 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.796 (dd,  $J = 5.6, 3.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.799 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.519 (br s, 12H,  $4 \times \text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 183.22, 152.40, 134.17, 133.62, 127.36, 120.91, 67.57, 65.75, 29.83, 24.47. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  2975, 2933, 1668, 1606, 1588, 1463, 1420, 1372, 1358, 1346, 1325, 1264, 1197, 1163, 1149, 1050, 1009, 958, 935, 913, 799, 791, 775, 710, 678 and 630  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  336.1594; found 336.1610.

I.A.8 Synthesis of 1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-ylloxyl **8**

To a solution of 2-methoxy-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **7** (325 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq.) in dichloromethane (70 mL) was added *m*-CPBA (77% purity, 478 mg, 2.13 mmol, 2.2 eq.) in small portions over 5 minutes. After 2 hours at room temperature, more *m*-CPBA (0.5 eq.) was added and the mixture was stirred for one hour. The solution was quenched with NaOH 2 M (100 mL) and allowed to stir for 20 minutes. The aqueous phase was then extracted with dichloromethane. The combined organic

phase were washed with Brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Column chromatography (silica gel, dichloromethane) afforded 1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2*H*-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-ylloxyl **8** as orange crystals (302 mg, 97% yield).  $R_f = 0.25$ , dichloromethane.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.383 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.846 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ). IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  3068, 3041, 2979, 2933, 2876, 1672, 1609, 1590, 1568, 1478, 1458, 1432, 1378, 1359, 1344, 1322, 1263, 1166, 1115, 1060, 1016, 1006, 978, 959, 941, 931, 915, 820, 798, 783, 758, 717, 673  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  343.1179; found 343.1167.

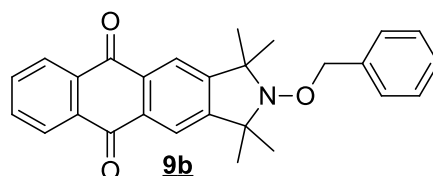
#### I.A.9 Synthesis of 1,1,3,3-tetramethyl-2-(1-phenylethoxy)-2,3-dihydro-1*H*-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9a**



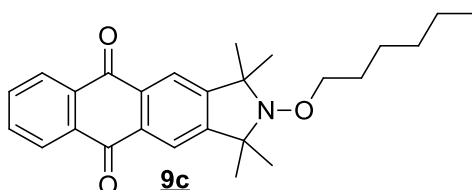
Copper (30 mg, 0.47 mmol, 1.5 eq.), copper bromide (67 mg, 0.47 mmol, 1.5 eq.) and 1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2*H*-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-ylloxyl **8** (100 mg, 0.31 mmol, 1.0 eq.) were placed under an inert atmosphere in a sealed flask. Anhydrous THF (4 mL) previously deoxygenated by argon bubbling (30 minutes) was added via syringe and the reaction mixture was further degassed with argon for 40 minutes.  $N,N,N',N',N''$ -pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) (0.2 mL, 0.96 mmol, 3.1 eq.) and (1-Bromoethyl)benzene (0.07 mL, 0.47 mmol, 1.5 eq.) were added dropwise via syringe and the reaction was stirred at room temperature for 5 hours under an inert atmosphere of argon. The mixture was filtered over Celite, eluting with dichloromethane and concentrated *in vacuo*. The column chromatography (silica gel, pentane : diethyl ether 3 : 1) gave 1,1,3,3-tetramethyl-2-(1-phenylethoxy)-2,3-dihydro-1*H*-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9a** as a white solid (123 mg, 93 % yield).  $R_f = 0.45$ , diethyl ether : *n*-hexanes, 1 : 3. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  3063, 3033, 2979, 2967, 2931, 2868, 1673, 1608, 1590, 1573, 1495, 1480, 1464, 1455, 1373, 1360, 1349, 1327, 1275, 1240, 1212, 1195, 1171, 1161, 1149, 1071, 1062, 1028, 1009, 1000, 962, 938, 925, 909, 890, 789, 761, 708, 697, 678, 633, 620, 609  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.302 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 8.066 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.957 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.787 (dd,  $J = 5.6, 3.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.408 - 7.304 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.866 (q,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CH), 1.711 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),

1.598 - 1.581 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.493 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.324 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.983 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 183.17, 152.67, 152.25, 144.52, 134.11, 133.58, 133.50, 128.32, 127.71, 127.32, 127.16, 121.11, 120.90, 83.85, 68.22, 67.59, 30.17, 29.52, 25.22, 24.98, 22.43. HRMS: *m/z* calculated for C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 426.2064; found 426.2054.

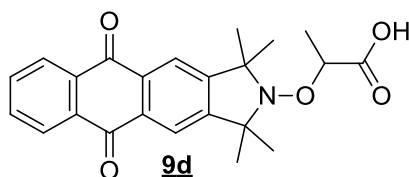
I.A.10 Synthesis of Benzyl 2-(benzyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9b**



Copper (30 mg, 0.47 mmol, 1.5 eq.), copper bromide (67 mg, 0.47 mmol, 1.5 eq.) and 1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2*H*-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-ylloxyl **8** (100 mg, 0.31 mmol, 1.0 eq) were placed in a 10 mL vial and was degassed after being sealed. Acetonitrile (5 mL) was previously deoxygenated by bubbling argon for 30 min and was used to dissolve the previous powders. The whole mixture was deoxygenated by argon bubbling for 20 min. Benzylbromide (0.04 mL, 0.39 mmol, 1.25 eq.) was slowly added to the reaction mixture. After adding *N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) (0.2 mL, 0.96 mmol, 3.1 eq.) dropwise, the mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was filtered over Celite, eluted with dichloromethane and extracted with water until the water was clear. The organic phase was dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Purification via silica gel chromatography (pentane : ethyl acetate 20 : 1) gave benzyl 2-(benzyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9b** as white solid (55 mg, 43% yield). *R<sub>f</sub>* = 0.77, dichloromethane. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.33 ppm (s, 2H, H<sub>arom</sub>), 8.08 (s, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.80 (s, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.40 (m, 5H, H<sub>arom</sub>), 4.98(s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.55(s, 12H, 4xCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 183.39 ppm, 152.56, 138.07, 134.33, 133.83, 128.83, 128.21, 127.54, 121.14, 80.06, 68.07. IR (ATR) *v*<sub>max</sub> = 2961, 2924, 2854, 1672, 1607, 1589, 1479, 1462, 1372, 1325, 1273, 1213, 1193, 1169, 1080, 1025, 1011, 961, 909, 847, 820, 801, 788, 751, 707, 694, 632, 611 cm<sup>-1</sup>. HRMS: *m/z* calculated for C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 412.1907; found 412.1899.

I.A.11 Synthesis of 2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9c**

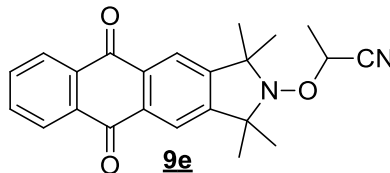
A solution of 1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2*H*-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-yloxy **8** (325 mg, 1.01 mmol, 2éq.) in anhydrous THF (13 mL) was deoxygenated with argon bubbling for 30min and cooled in an acetone/liquid nitrogen bath. A solution of hexyllithium 2.3 M in hexane (220 µL, 0.51 mmol, 1.0 eq.) was added dropwise to the previous one at -78°C. The reaction mixture was warm up slowly to room temperature and was stirred overnight at room temperature. The mixture was brought back to 0°C, was quenched with water, dropwise and was diluted with diethylether. After separation of the phases, the aqueous phase was extracted with diethylether. The reunited organic extracts were washed with Brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Column chromatography (silica gel, dichloromethane) gave 2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9c** as white solid (27 mg, 13% yield).  $R_f = 0.7$ , dichloromethane

I.A.12 Synthesis of 2-((1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2(3*H*,5*H*,10*H*)-yl)oxy)propanoic acid **9d**

Copper (30 mg, 0.47 mmol, 1.5 eq.), copper bromide (67 mg, 0.47 mmol, 1.5 eq.) and 1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2*H*-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-yloxy **8** (100 mg, 0.31 mmol, 1.0 eq) were placed in a 10 mL vial and was deoxygenated with argon bubbling for 20 minutes after being sealed. THF (5 mL) was previously deoxygenated by bubbling argon for 1 hour and was used to dissolve the previous powders. The mixture was deoxygenated by argon bubbling for 20 min. After adding *N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) (0.2 mL, 0.96 mmol, 3.1 eq.) dropwise, 2-

bromopropionic acid (35  $\mu\text{L}$ , 0.39 mmol, 1.25 eq.) was slowly added to the reaction and the mixture was allowed to stir at room temperature for 24h. The mixture was filtered over a pad of Celite, eluted with dichloromethane and extracted with water until the water was clear. The organic phase was dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Purification via silica gel chromatography (pentane : ethyl acetate 3 : 1) gave 2-((1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2(3H,5H,10H)-yl)oxy)propanoic acid **9d** as white solid (50 mg, 41% yield).  $R_f = 0.2$ , pentane : ethylacetate 1 : 1.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.33 ppm (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 8.10 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.83 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.59-4.66 (m, 1H, CH), 1.76 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.57 (m, 6H), 1.27 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 183.05, 174.9, 150.4, 134.54, 133.72, 127.66, 121.29, 30.89, 30.01, 28.85, 25.35, 16.99. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}} = 2964, 2923, 1732, 1673, 1590, 1465, 1362, 1327, 1274, 1232, 1145, 1094, 1040, 992, 925, 909, 707 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  394.1649 ; found 394.1647.

#### I.A.13 Synthesis of 2-((1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2(3H,5H,10H)-yl)oxy)propanenitrile **9e**



Copper (30 mg, 0.47 mmol, 1.5 eq.), copper bromide (67 mg, 0.47 mmol, 1.5 eq.) and 1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-yl oxy **8** (100 mg, 0.31 mmol, 1.0 eq.) were placed in a 10 mL vial and was deoxygenated with argon bubbling for 20 minutes after being sealed. THF (5 mL) was previously deoxygenated by argon bubbling for 30 minutes and was used to dissolve the previous powders. The whole mixture was deoxygenated by argon bubbling for 20 minutes. 2-bromopropionitrile (0.04 mL, 0.47 mmol, 1.5 eq.) was slowly added to the reaction mixture. After adding N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) (0.2 mL, 0.94 mmol, 3.1 eq.) dropwise, the mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was filtered over a pad of Celite, eluted with dichloromethane and extracted with water until the water was clear. The organic phase was dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Purification via silica gel chromatography (pentane : ethyl acetate 20 : 1) gave 2-((1,1,3,3-

tetramethyl-5,10-dioxo-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2(3H,5H,10H)-yl)oxy)propanenitrile **9e** as white solid (50 mg, 38% yield).  $R_f = 0.46$ , pentane : ethylacetate 3 : 1.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.33 ppm (dd,  $J = 5.4, 3.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 8.08 (d,  $J = 10.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.81 (dd,  $J = 5.7, 3.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.71 (q, 1H, CH), 1.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.46 (d,  $J = 9.6$  Hz, 6H,  $2 \times \text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 182.92 ppm, 151.39, 150.88, 134.11, 133.84, 133.73, 133.45, 127.28, 121.09, 120.06, 70.85, 68.54, 68.34, 30.46, 30.04, 24.95, 24.87, 18.91. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}} = 2976, 2926, 1673, 1591, 1463, 1376, 1327, 1274, 1192, 1142, 1091, 1041, 992, 990, 938, 910, 792, 711, 679, 637$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  375.1703 ; found 375.1695.

## I.B Calculations of molar extinction coefficient

I.B.1 AQ-TMIO **8**: 1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-yl)oxyl

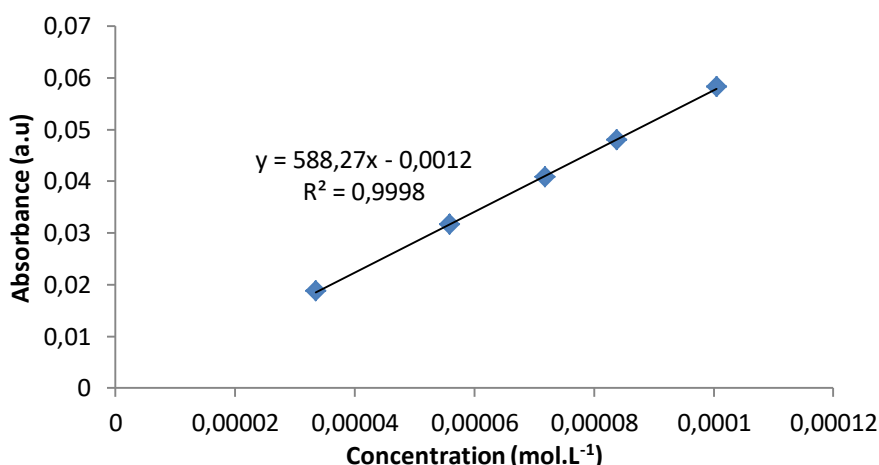


Figure 1: Molar extinction coefficient calculation of AQ-TMIO **8**

1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1,3,5,10-tetrahydro-2H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2-yl)oxyl **8** in *tert*-butylbenzene; stock solution  $0.0001005 \text{ mol.L}^{-1}$  diluted to  $0.0000837$ ,  $0.0000718$ ,  $0.0000558$  and  $0.0000335 \text{ mol.L}^{-1}$ . Molar extinction coefficient calculated at 360 nm.



I.B.2 AQ-TMIO-Sty **9a**: 1,1,3,3-tetramethyl-2-(1-phenylethoxy)-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione

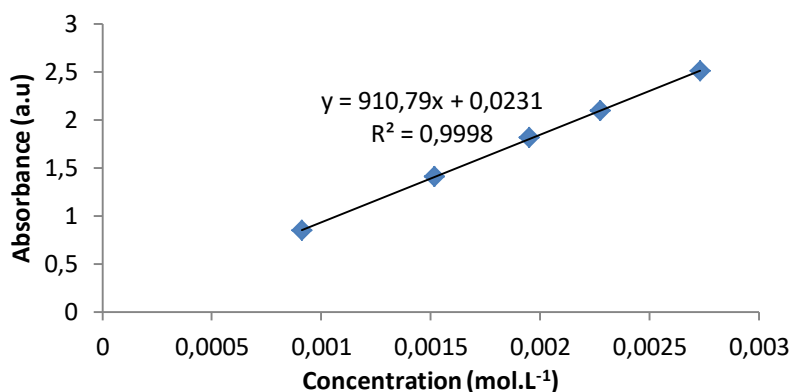


Figure 2: Molar extinction coefficient calculation of AQ-TMIO-Sty **9a**

1,1,3,3-tetramethyl-2-(1-phenylethoxy)-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9a** in *tert*-butylbenzene; stock solution 0.0027320 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.0022766, 0.0019514, 0.0015178 and 0.0009107 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 360 nm.

I.B.3 AQ-TMIO-Benzyl **9b**: 2-(benzyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione

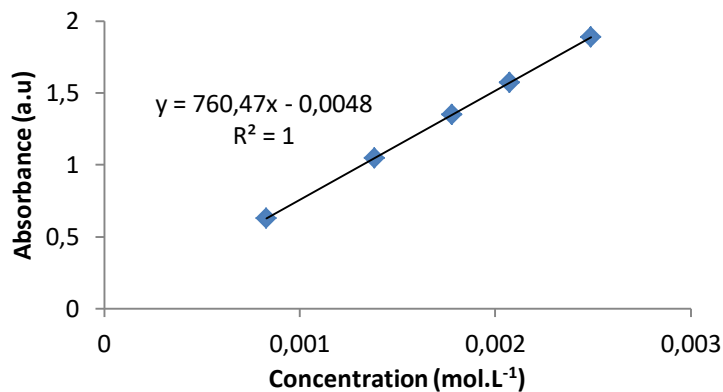


Figure 3: Molar extinction coefficient calculation of AQ-TMIO-Benzyl **9b**

2-(benzyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9b** in *tert*-butylbenzene; stock solution 0.0024909 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.0020758, 0.0017792, 0.0013839 and 0.0008303 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 360 nm.

I.B.4 AQ-TMIO-Hex **9c**: 2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione

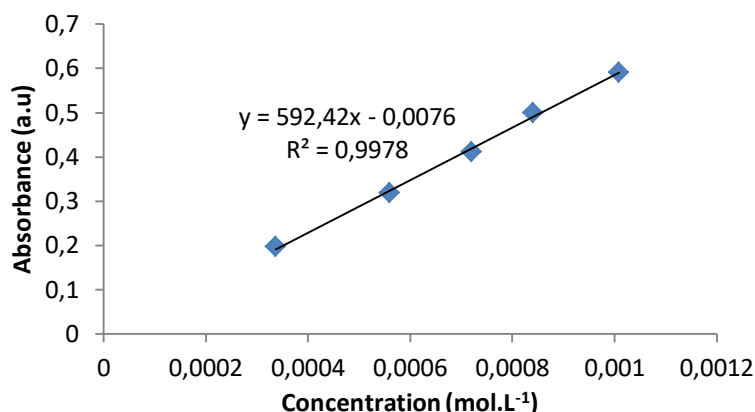


Figure 4: Molar extinction coefficient calculation of AQ-TMIO-Hex **9c**

2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindole-5,10-dione **9c** stock in *tert*-butylbenzene; solution 0.0010088 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.0008406, 0.0007206, 0.0005604 and 0.0003363 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 360 nm.

I.B.5 AQ-TMIO-PropAc **9d**: 2-((1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2(3H,5H,10H)-yl)oxy)propanoic acid

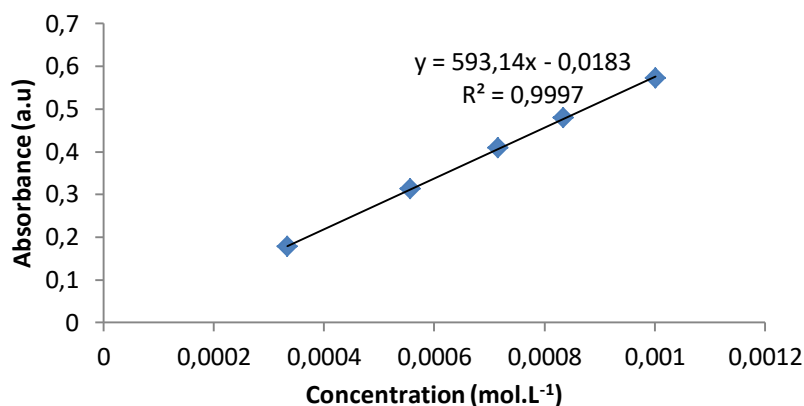


Figure 5: Molar extinction coefficient calculation of AQ-TMIO-PropAc **9d**

2-((1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1H-naphtho[2,3-*f*]isoindol-2(3H,5H,10H)-yl)oxy)propanoic acid **9d** in *tert*-butylbenzene; stock solution 0.0010015 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.00083454, 0.0007153, 0.0005564 and 0.0003338 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 360 nm.

I.B.6 AQ-TMIO-CN **9e**: 2-((1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1H-naphtho[2,3-f]isoindol-2(3H,5H,10H)-yl)oxy)propanenitrile

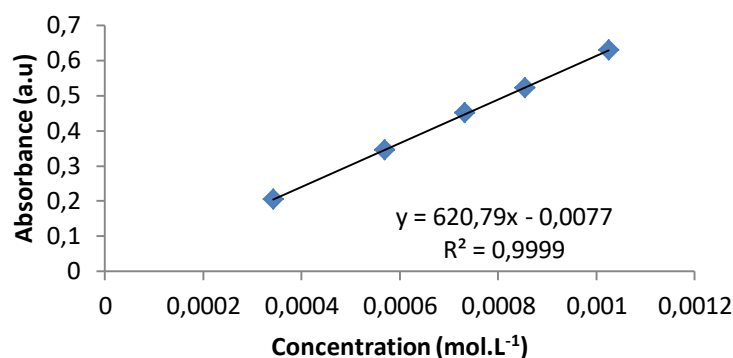


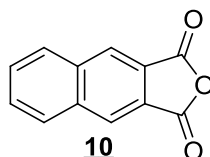
Figure 6: Molar extinction coefficient calculation of AQ-TMIO-CN **9e**

2-((1,1,3,3-tetramethyl-5,10-dioxo-1H-naphtho[2,3-f]isoindol-2(3H,5H,10H)-yl)oxy)propanenitrile **9e** in *tert*-butylbenzene; stock solution 0.00102556 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.00085463, 0.0007325, 0.0005698 and 0.00034185 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 360 nm.

## II Related to Chapter 3

### II.A Synthesis of Naph-TMIO alkoxyamines

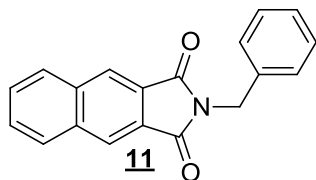
II.A.1 Synthesis of 2,3-naphthalenedicarboxylic anhydride **10**



A solution of  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tetrabromo-*o*-xylene (100.0 g, 237.1 mmol, 1.0eq.); phthalic anhydride (69.8 g, 711.3 mmol, 3.0 eq.) and potassium iodide (244 g, 1.47 mol, 6.2 eq) in DMF (500 mL) was stirred at 65°C overnight. The mixture was then poured on ice water (1L). Iodine was neutralized with addition of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The precipitate was then filtrated and dried under high vacuum. Powder washed with acetone : diethyl ether (1 : 1) and gave 2,3-naphthalenedicarboxylic anhydride **10** (40 g, 85% yield) as a white powder.  $R_f = 0.58$ , dichloromethane. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.559 (s, 2H, H<sub>arom</sub>), 8.154 (dd,  $J = 6.4, 3.2$  Hz, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.822 (dd,  $J = 6.4, 3.2$  Hz, 2H, H<sub>arom</sub>). IR (ATR)  $\nu_{max}$  2875, 2659, 2542, 1670, 1625, 1588, 1572, 1509, 1470, 1451, 1396, 1354, 1328, 1279, 1234, 1221, 1139,

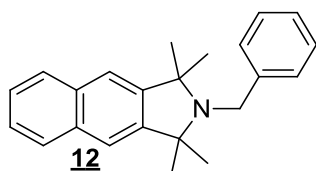
1031, 997, 966, 898, 826, 776, 754, 735 and 635  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  221.0209; found 221.0216. These data are consistent with that previously reported by Patney<sup>2</sup>.

#### II.A.2 Synthesis of *N*-benzyl-2,3-naphthalenedicarboximide **11**



To a solution of 2,3-naphthalenedicarboxylic anhydride **10** (37 g, 186.7 mmol, 1.0 eq.) in glacial acetic acid (210 mL) is added dropwise benzylamine (31 mL, 280 mmol, 1.5 eq.). After a few minutes of agitation, the mixture became a yellowish slush, which has been filtrated and washed with cold water. Pure *N*-benzyl-2,3-naphthalenedicarboximide **11** was recovered after recrystallization in EtOH as white flakes (32.1 g, 60% yield).  $R_f = 0.58$ , dichloromethane.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.327 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 8.040 (dd,  $J = 6.4, 3.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.682 (dd,  $J = 6.4, 3.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.480 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.345 - 7.250 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.919 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 167.76, 136.47, 135.43, 130.31, 129.22, 128.82, 128.78, 127.93, 127.83, 124.79, 41.91. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  3028, 2937, 1761, 1695, 1601, 1514, 1490, 1438, 1429, 1380, 1339, 1311, 1286, 1150, 1112, 1080, 1058, 1026, 986, 967, 936, 923, 896, 824, 778, 758, 740, 731, 711 and 698  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  310.0838; found 310.0845.

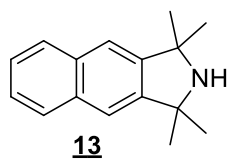
#### II.A.3 Synthesis of (1-((1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yl)oxy)-ethyl) benzene **12**



A flame dried 3-neck round bottom flask, equipped with a dropping funnel, thermometer and dean-stark apparatus, was placed under a positive pressure of argon. Pre-dried *N*-benzyl-2,3-naphthalenedicarboximide **11** (5.0 g, 17.4 mmol, 1.0 eq.) was then added. The reaction vessel was further dried by repeated flame drying under vacuum followed by the reapplication of an inert atmosphere of argon. Anhydrous *o*-xylene (50 mL) was then added.

The mixture was heated to 120°C, followed by the dropwise addition of a previously distilled solution of methylmagnesium iodide 3M in diethyl ether (35 mL, 105 mmol, 6.0 eq.) then diluted with *o*-xylene (30 mL). Some diethyl ether might still evaporate but once the distillation was over, the reaction mixture was heated to reflux for 20 hours. The reaction mixture was then allowed to return to room temperature and quenched by the addition of sodium sulfate decahydrate. The resulting mixture was extracted with dichloromethane and the combined organic extracts washed with water and a saturated solution of brine, dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated *in vacuo*. Pentane was then added to the paste and heated to reflux overnight. The solution was filtered on a pad of Celite and the operation was repeated twice. Purification via silica gel column chromatography (ethyl acetate : heptane, 1 : 99) afforded (1-((1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yl)oxy)-ethyl) benzene **12** as a white solid (1.1g, 20% yield).  $R_f = 0.30$ , ethyl acetate : *n*-hexanes, 1 : 99.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.835 (dd,  $J = 6.4, 3.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.577 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.494 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.419 (dd,  $J = 6.0, 3.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.326 - 7.214 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.050 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.410 (s, 12H, 4 $\times$  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 147.84, 143.56, 133.39, 128.42, 128.11, 127.93, 126.59, 125.24, 119.65, 64.93, 46.41, 28.88. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  3057, 2965, 2924, 2869, 1778, 1603, 1502, 1491, 1450, 1425, 1375, 1363, 1351, 1334, 1321, 1295, 1225, 1159, 1149, 1128, 1065, 1026, 957, 938, 884, 832, 814, 752, 735 and  $697\text{cm}^{-1}$ .

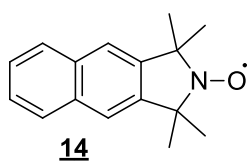
#### II.A.4 Synthesis of 1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindoline **13**



A solution of (1-((1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yl)oxy)-ethyl) benzene **12** (1.1 g, 3.49 mmol, 1.0 eq.) and palladium on activated charcoal (148.4 mg, 0.14 mmol, 0.04 eq.) in glacial acetic acid (60 mL) was agitated overnight under positive pressure of hydrogen (60 psi) in a Parr hydrogenator. The following day, the solution was filtered over Celite and eluted with ethyl acetate. After being concentrated *in vacuo*, the filtrate was dissolved with HCl 5M. This solution was extracted with diethyl ether and the combined organic extracts washed back with HCl 5M. Once the combined aqueous phases were basified at pH 14 with NaOH, they were extracted again with diethyl ether. These combined organic extracts were washed with water and Brine, dried over magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*.

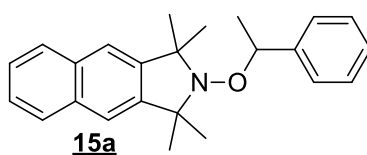
1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindoline **13** was used without further purification. (750 mg, 95%)  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.836 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.564 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.429 (dd,  $J$  = 6.0, 3.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 2.081 (s, 1H, NH), 1.568 (s, 12H,  $4 \times \text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.82, 133.47, 127.94, 125.41, 119.74, 62.43, 32.36. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  3052, 2963, 2923, 1604, 1500, 1439, 1419, 1373, 1361, 1330, 1284, 1267, 1246, 1189, 1173, 1156, 1140, 1115, 1015, 984, 950, 884, 845, 787, 750 and  $718\text{ cm}^{-1}$ .

#### II.A.5 Synthesis of 1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yloxyl **14**



To a solution of 1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindoline **13** (1.06 g, 1.0 eq.) in dichloromethane (30 mL) was added *meta*-chloroperoxybenzoic acid (77% purity, 1.4 g, 1.5 eq.) in small quantities over 20 min in an ice bath. After letting the reaction at room temperature overnight, it was quenched with a solution of NaOH 1M (30 mL). The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The organic extracts were then washed with water and Brine, dried over magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. The TLC (DCM:Et<sub>2</sub>O 19:1) showed that the product, 1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yloxyl **14** could be used without further purification (1.1 g, 94% yield).  $R_f$  = 0.74, dichloromethane : ethylacetate 19 : 1. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  3048, 3032, 2983, 2973, 2933, 2870, 1608, 1501, 1463, 1440, 1433, 1372, 1357, 1337, 1283, 1248, 1192, 1162, 1120, 1016, 955, 935, 909, 904, 882, 867, 823, 806, 751, 679,  $601\text{ cm}^{-1}$ . These data are consistent with that previously reported by Blinco *et al.*<sup>13</sup>

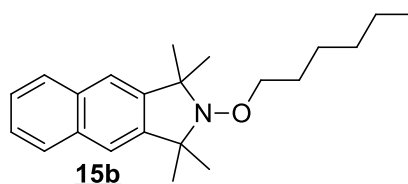
#### II.A.6 Synthesis of (1-((1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yl)oxy)-ethyl) benzene **15a**



A solution of 1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yloxyl **14** (500 mg, 1.0 eq.) with copper (132 mg, 1.0 eq.) in previously degassed acetonitrile (17 mL) for 1h was further

diluted with anhydrous THF (17 mL) and was degassed with argon for 30 min. The addition of PMDETA (0.43 mL, 1.0 eq.) to this solution was then followed by the addition of bromoethylbenzene (0.26 mL, 0.9 eq.). After being stirred at room temperature overnight, the reaction mixture was filtered on a pad of Celite and washed with dichloromethane. The column chromatography (silica, heptane : diethyl ether 9 : 1 → diethyl ether) afforded (1-((1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yl)oxy)-ethyl) benzene **15a** as a white solid (498mg, 77% yield).  $R_f = 0.55$ , diethyl ether : *n*-hexanes, 1 : 9.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.818 - 7.761 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.551 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.446 - 7.280 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.913 (q,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CH), 1.724 (br s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.615 - 1.598 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.509 (br s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.350 (br s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.034 (br s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 145.23, 144.99, 144.91, 133.48, 133.41, 128.27, 127.85, 127.52, 127.18, 125.32, 120.13, 119.92, 83.65, 67.45, 66.85, 30.64, 30.13, 25.87, 25.67, 22.68. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$  3051, 3032, 2981, 2971, 2928, 2861, 1605, 1496, 1463, 1454, 1448, 1373, 1358, 1333, 1316, 1306, 1285, 1241, 1216, 1194, 1153, 1149, 1119, 1081, 1064, 1031, 1009, 995, 965, 949, 913, 887, 884, 845, 806, 780, 761, 750, 712, 698, 664, 635, 621, 613  $\text{cm}^{-1}$ .

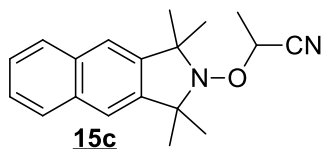
#### II.A.7 Synthesis of 2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[*f*]isoindole **15b**



A solution of 1,1,3,3-Tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yloxy **14** (200 mg, 0.83 mmol, 2 eq.) in anhydrous THF (1.4 mL) was deoxygenated with argon bubbling for 30 minutes and cooled in an acetone/liquid nitrogen bath. A solution of hexyllithium 2.3 M in hexane (180  $\mu\text{L}$ , 0.42 mmol, 1.0 eq.) was added dropwise to the previous one at  $-78^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was warm up slowly to room temperature and was stirred overnight at room temperature. The mixture was brought back to  $0^\circ\text{C}$ , was quenched with water, dropwise and was diluted with diethylether. After separation of the phases, the aqueous phase was extracted with diethylether. The reunited organic extracts were washed with Brine, dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Column chromatography (silica gel, dichloromethane) gave 2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,3-

*f*]isoindole-5,10-dione **15b** as white solid (42 mg, 15% yield).  $R_f = 0.77$ , pentane : ethylacetate 3:1.

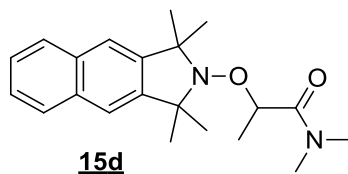
#### II.A.8 Synthesis of 2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[*f*]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanenitrile **15c**



Copper (39.7 mg, 0.62 mmol, 1.5 eq.), copper bromide (89.5 mg, 0.62 mmol, 1.5 eq.) and 1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yloxy **14** (100.0 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq) were placed in a 10 mL vial and was degassed after being sealed. THF (5 mL) was previously deoxygenated by bubbling argon for 30 minutes and was used to dissolve the previous powders. The mixture was deoxygenated by argon bubbling for 20 minutes. 2-bromopropionitrile (54  $\mu$ L, 0.62 mmol, 1.5 eq.) was slowly added to the reaction mixture. After adding PMDETA (0.26 mL, 1.25 mmol, 3.0 eq.) dropwise, the mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was filtered over a pad of Celite, eluted with dichloromethane and extracted with water until the water was clear. The organic phase was dried over magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Purification via silica gel chromatography (pentane : ethyl acetate 199 : 1) gave 2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[*f*]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanenitrile **15c** as white crystalline solid (40 mg, 31% yield).  $R_f = 0.74$ , pentane : ethylacetate 3 : 1.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.82 ppm (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.56 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.44 (dd,  $J = 4.9, 2.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.76 (q,  $J = 5.31$  Hz, 1H, CH), 1.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.68 (d,  $J = 2.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ), 1.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.47 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H,  $2\times\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 144.17, 143.85, 133.79, 133.67, 128.12, 128.05, 125.80, 120.67, 120.52, 120.23, 71.12, 68.07, 67.81, 31.17, 30.82, 25.88, 19.36. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}} = 2972, 2930, 1501, 1459, 1442, 1376, 1361, 1336, 1322, 1284, 1195, 1151, 1127, 1087, 1041, 997, 959, 941, 901, 885, 821, 755, 707, 632, 607, 478$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  295.1805 ; found 295.1800.



II.A.9 Synthesis of N,N-dimethyl-2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[f]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanamide **15d**



Copper (39.7 mg, 0.62 mmol, 1.5 eq.), copper bromide (67 mg, 0.62 mmol, 1.5 eq.) and 1,1,3,3-tetramethyl-benzo[f]isoindolin-2-yloxy **14** (100.0 mg, 0.42 mmol, 1.0 eq.) were placed in a 10 mL vial and was degassed after being sealed. THF (5 mL) was previously deoxygenated by bubbling argon for 30 minutes and was used to dissolve the previous powders. The mixture was deoxygenated by argon bubbling for 20 minutes. 2-bromo-N,N-dimethylpropanamide (113 mg, 0.62 mmol, 1.5 eq.) was slowly added to the reaction mixture. After adding PMDETA (0.2 mL, 1.26 mmol, 3.0 eq.) dropwise, the mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was filtered over a pad of Celite, eluted with dichloromethane and extracted with water until the water was clear. The organic phase was dried over magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Purification via silica gel chromatography (dichloromethane : ethylacetate 95 : 5) gave N,N-dimethyl-2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[f]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanamide **15d** as white solid (110 mg, 78% yield).  $R_f = 0.21$ , dichloromethane : ethylacetate 19 : 1.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.81 ppm (dd,  $J = 6.2, 3.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.54 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.42 (dd,  $J = 6.2, 3.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.89 (q, 1H, CH), 3.17 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.01 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 1.47-1.49 (m, 12H, 4x $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 173.16, 132.98, 127.40, 125.00, 119.76, 119.76, 119.46, 78.87, 67.16, 66.70, 36.99, 35.55, 29.98, 29.33, 25.30, 17.30. IR (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 2974, 2932, 1502, 1470, 1439, 1357, 1328, 1282, 1194, 1148, 1111, 1082, 1030, 989, 918, 892, 754, 709, 620, 591, 483  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  341.2224 ; found 341.2221.

## II.B Calculations of molar extinction coefficient

### II.B.1 Naph-TMIO **14**: 1,1,3,3-Tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yloxy

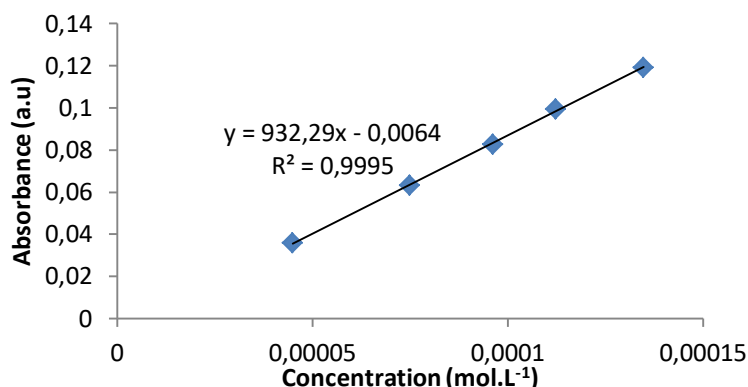


Figure 7: Molar extinction coefficient calculation of Naph-TMIO **14**

1,1,3,3-Tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yloxy **14** in *tert*-butylbenzene ; stock solution 0.0001348 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.0001123, 0.0000963, 0.0000749 and 0.0000449 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 319 nm.

### II.B.2 Naph-TMIO-Sty **15a** : (1-((1,1,3,3-Tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yl)oxy)-ethyl) benzene

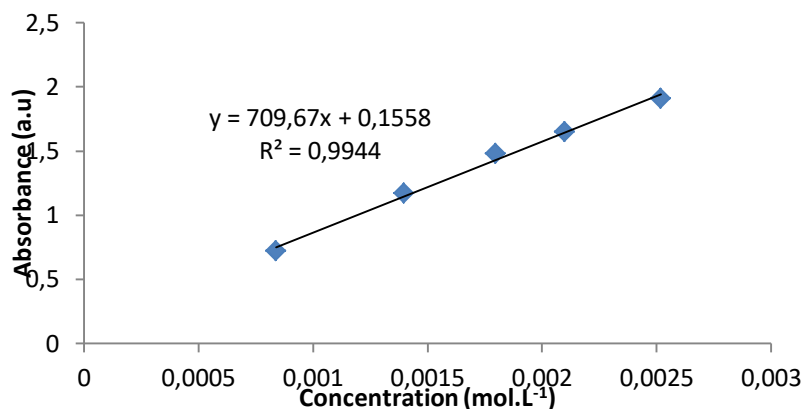


Figure 8: Molar extinction coefficient calculation of (1-((1,1,3,3-tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yl)oxy)-ethyl) benzene **15a**

(1-((1,1,3,3-Tetramethyl-benzo[*f*]isoindolin-2-yl)oxy)-ethyl) benzene in *tert*-butylbenzene ; stock solution 0.0025182 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.0020985, 0.0017987, 0.00139902 and 0.0008394 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 319 nm.

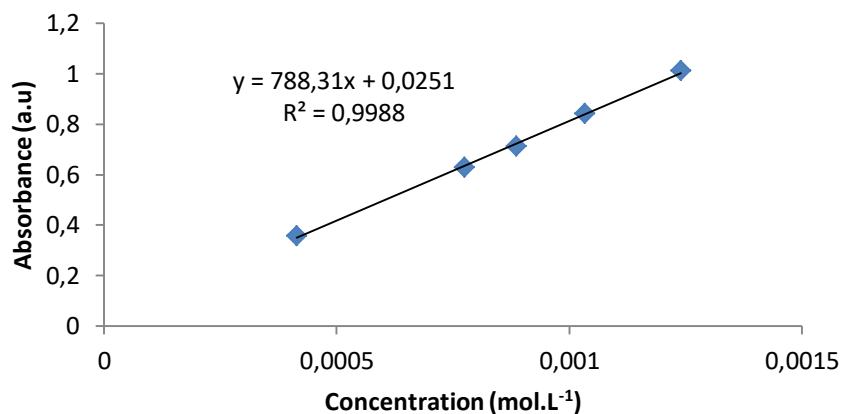
II.B.3 Naph-TMIO-Hex **15b**: 2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[*f*]isoindole

Figure 9: Molar extinction coefficient calculation of 2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[*f*]isoindole **15b**

2-(hexyloxy)-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[*f*]isoindole **15b** in *tert*-butylbenzene; stock solution 0.00124 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.0010333, 0.0008857, 0.000775 and 0.00041333 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 319 nm.

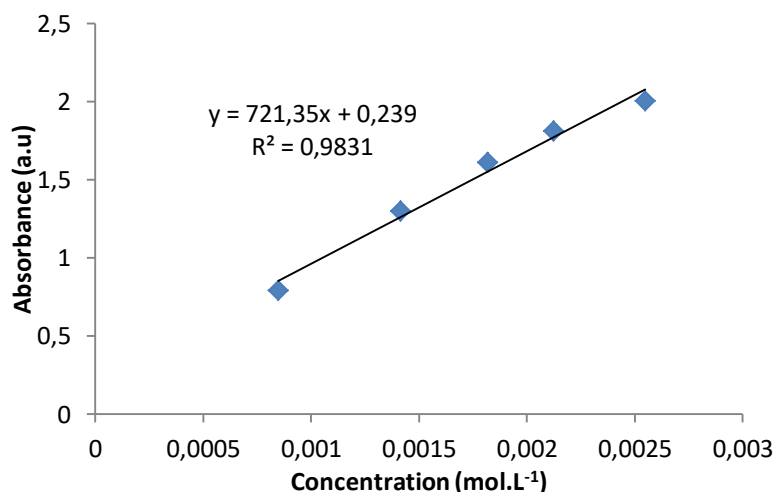
II.B.4 Naph-TMIO-Nitrile **15c**: 2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[*f*]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanenitrile

Figure 10: Molar extinction coefficient calculation of 2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[*f*]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanenitrile **15c**

2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[*f*]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanenitrile **15c** in *tert*-butylbenzene; stock solution 0.0025476 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.00212303, 0.00018197, 0.00014154 and 0.00084921 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 319 nm.

### II.B.5 Naph-TMIO-Propanamide **15d**: N,N-dimethyl-2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[f]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanamide

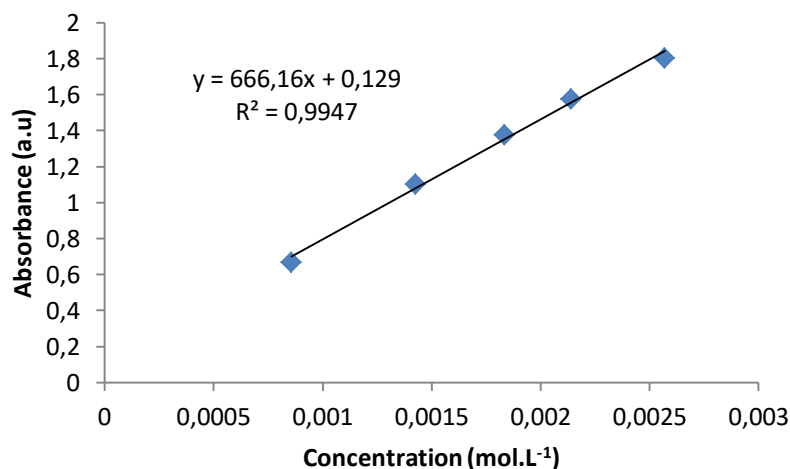


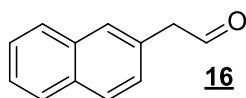
Figure 11: Molar extinction coefficient calculation of N,N-dimethyl-2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[f]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanamide **15d**

N,N-dimethyl-2-((1,1,3,3-tetramethyl-1H-benzo[f]isoindol-2(3H)-yl)oxy)propanamide **15d** in *tert*-butylbenzene; stock solution 0.00257 mol.L<sup>-1</sup> diluted to 0.0021417, 0.0018357, 0.0014278 and 0.0008567 mol.L<sup>-1</sup>. Molar extinction coefficient calculated at 319 nm.

## III Related to Chapter 4

### III.A Synthesis of nitron

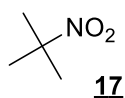
#### III.A.1 Synthesis of 2-naphtaleneacetaldehyde **16**



To a cooled (0°C) stirred solution of 2-naphtaleneethanol (2.0 g, 11.61 mmol, 1 eq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mL) was slowly added Dess-Martin periodinane (4.93 g, 11.61 mmol, 1 eq.). After 15 min, the TLC (pentane/EtOAc 1:1) showed a lot of naphtaleneethanol left in the mixture. Therefore, the reaction mixture was cooled again and more periodinane was added (4.0 g, 9.42 mmol, 0.8 eq.) along with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30mL). The mixture was warmed to room temperature and was still stirred for 3h. The reaction mixture is diluted with 60mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and is poured on a saturated solution of NaHCO<sub>3</sub> containing 10g of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The so obtained mixture is stirred for 5min at room temperature. The layers were separated when the bubbling ceased. The aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic phases were

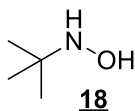
washed with saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  and brine. They were dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated to give yellow oil. Purification by flash chromatography (pentane/EtOAc 75:25) gave the 2-naphthaleneacetaldehyde **16** as a light yellow solid (yield = 35%, 700mg).  $R_f = 0.48$ , pentane : ethyl acetate, 3 : 1).  $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.18 (t,  $J = 2.0$  Hz, 1 H, CHO), 7.97 (m, 3 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.79 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.63 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.45 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.13 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ). These data are consistent with that previously reported by Ellingboe *et al*<sup>11</sup>.

### III.A.2 Synthesis of 2-methyl-2-nitropropane **17**



To a solution of potassium permanganate (226.88 g, 1.44 mol, 3 eq.) in water (450 mL) was added *tert*-butylamine (50.3 mL, 478.55 mmol, 1 eq.) dropwise over 10 min. The mixture was gradually heated to  $55^\circ\text{C}$  and stirred overnight. The desired product was recovered by distillation. The distillate was diluted with diethylether (30 mL) and was washed with HCl 1M and water. The organic phase was dried over magnesium sulfate. The solution was then concentrated *in vacuo* and 2-methyl-2-nitropropane **17** was obtained as a transparent solid when stored in the refrigerator, colorless oil at  $25^\circ\text{C}$  (33.9 g, 70% yield).  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.58 (s, 9H, 3 x  $\text{CH}_3$ ). These data are consistent with that previously reported by Calder *et al*<sup>12</sup>.

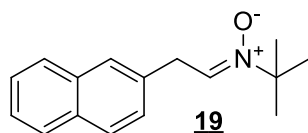
### III.A.3 Synthesis of N-(*tert*-butyl)hydroxylamine **18**



To a solution of 2-methyl-2-nitropropane **17** (33.0 g, 320.02 mmol, 1.0 eq.) in a mixture of ethanol and water (1 : 1, 500 mL) was added ammonium chloride (13.69 g, 256.01 mmol, 0.8 eq.) and the whole mixture was cooled in an ice bath. Zinc powder (71.14 g, 1.09 mol, 3.4 eq.) was then added in small portions over 30 min. After agitation at room temperature overnight, the suspension was filtered and washed with hot water. The filtrate was concentrated *in vacuo* then saturated with potassium carbonate (33 g). The aqueous phase was then extracted with ethylacetate. The organic phase was dried over anhydrous magnesium

sulfate. The concentration *in vacuo* afforded *N*-(tert-butyl)hydroxylamine **18** as a white crystals (10.4 g, 36 % yield).  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.46 (br s, 2H, NH and OH), 1.12 (s, 9H, 3x $\text{CH}_3$ ).

#### III.A.4 Synthesis of 2-methyl-*N*-(2-(naphthalen-2-yl)ethylidene)propan-2-amine oxide **19**



To a solution of 2-naphthaleneacetaldehyde **16** (587  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.5 mL) was added *N*-tert-butyl-hydroxylamine **18** (646.3  $\mu\text{mol}$ , 1.1 eq.). The mixture is stirred at 40°C overnight. The reaction can be followed by TLC (silica, pentane/EtOAc 1:1). Purification by flash chromatography (silica 80g, pentane/EtOAc 3:1→1:1→1:3→0:1) gave 340mg of 2-methyl-*N*-(2-(naphthalen-2-yl)ethylidene)propan-2-amine oxide **19** as an orange powder (37%).  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.79-7.84 (m, 3 H), 7.70 (s, 1H), 7.48 (ddd,  $J = 7.9$  Hz,  $J = 4.19$  Hz,  $J = 1.61$  Hz, 2 H), 7.36 (dd,  $J = 8.25$  Hz,  $J = 1.73$  Hz, 1H), 7.05 (t,  $J = 5.52$ , 1 H), 4.01 (d,  $J = 5.38$  Hz, 2 H), 1.54 (s, 9 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 28.05, 34.00, 69.38, 125.69, 126.26, 127.12, 127.48, 127.65, 128.51, 132.32, 133.43, 133.55, 134.55. HRMS:  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  241.1467 ; found 241.3282.

### III.B Polymerization

Conversions were estimated by  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$  and were calculated while comparing the relative integrations of vinylic protons to a characteristic group of the monomer and the polymer.

For the styrene monomer this formula was used:

$$\text{Conversion} = \frac{I - 6}{I - 1}$$

$I$  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:

$$\text{Conversion} = \frac{I - 2}{2}$$

*I* was the signal integration of protons of the carbonyl in  $\alpha$  position (4.16 ppm for the CH<sub>2</sub> monomer and 4-4.1 for the poly butylacrylate). Normalization at 1 was made on the vinylic proton at 5.8 ppm.

### III.B.1 ESCP conditions

All samples consist of 2 mL of styrene solution in a glass vial with appropriate amounts of initiator (AIBN) and nitron. The prepared solutions were purged with argon for 15 min. Polymerizations of styrene were conducted at 60°C.

### III.B.2 Quenching conditions

To a degassed solution of polymer (0.005 mol, 1.0 eq.) dissolved in toluene (1.0 mL) was added dropwise tributyltin hydride (0.05 mol, 100 eq.). The mixture was heated at 125°C overnight. The solvent was removed by evaporation overnight. The quenched polymer was then analyzed by SEC.

### III.B.3 Polymerization of styrene by ATRP

5 cm of copper wire was wrapped around a magnetic stirring bar and activated in concentrated HCl for 20 min. Styrene (4.0 mL, 34.9 mmol, 50.0 eq.), ethyl  $\alpha$ -bromophenylacetate (0.12 mL, 0.7 mmol, 1.0 eq.), copper dibromide (7.8 mg, 0.035 mmol, 0.05 eq.) and the stirring bar in isopropanol (4 mL) were degassed with argon for 20 min. PMDETA (0.05 mL, 0.024 mmol, 0.36 eq.) was added dropwise and the mixture was allowed to stir at 60°C for 40h. After returning at room temperature, the mixture was filtered through a short column of neutral alumina and washed with THF. The polymer was precipitated in methanol, filtered and washed with methanol and was allowed to dry overnight and was analyzed by SEC.

#### III.B.4 NMRC conditions

Nitrone (5 eq.), previously synthesized PS-Br or PiBOA-Br chains (1 eq.), copper powder (1 eq.) and copper bromide (0.1 eq.) were dissolved in anhydrous toluene (1.0 mL). The mixture was degassed with argon for 15 min. PMDETA (1 eq.) was then added dropwise and the mixture was degassed for further 15 min. After being heated at 60°C overnight, the mixture was passed through a pad of Celite and washed with THF. The polymer was precipitated in ethanol, filtered and washed with ethanol. The solid was allowed to dry overnight and was analyzed by SEC.

#### III.B.5 Repolymerization conditions

To a degassed solution of polymer (0.005 mol, 1.0 eq.) dissolved in THF (2.0 mL) was added *n*-butyl acrylate (10.0 mol, 2000 eq.). The mixture was stirred in the Rayonet cavity and was irradiated at 300 nm. The solvent was removed by evaporation overnight. The quenched polymer was then analyzed by SEC.





Titre : Nitroxide-Mediated Photo-Polymerization : Synthèse, études et utilisation d'alcoxyamines photosensibles de TMIO

Résumé : De nos jours, la photopolymérisation est devenue un procédé important dans le domaine de la science des polymères. Cette méthode présente de nombreux avantages : la rapidité de la réaction, l'aspect environnemental (formation limitée de composés organiques volatils et possibilité de réaction à température ambiante) ou encore un contrôle spatial et temporel. Ce mode d'activation photochimique appliqué pendant les dernières décennies aux techniques de polymérisation radicalaire contrôlée telles que l'ATRP, la RAFT ou la NMP permet de contrôler les propriétés des polymères mais aussi la préparation de polymères à blocs. Parmi ces techniques, la photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP<sup>2</sup>) nécessite l'utilisation d'une alcoxyamine photosensible dont un groupement chromophore est porté par un nitroxyde. Dans ce manuscrit, nous présentons aussi bien la préparation d'alcoxyamines photosensibles que les études de leurs propriétés photochimiques analysées par spectroscopie d'absorption et par expériences de résonance paramagnétique électronique. Nous avons évalué les capacités de polymérisation des meilleurs candidats obtenus dans des conditions de NMP<sup>2</sup>. Enfin, une autre méthode a été testée en effectuant une réaction de NMP<sup>2</sup> à partir d'alcoxyamines produites par ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization) ou par NMRC (Nitroxide-Mediated Radical Coupling).

---

Mots-clés : Photopolymérisation radicalaire contrôlée, photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes, alcoxyamines photosensibles, photodissociation sélective

---

Title: Nitroxide-Mediated Photo-Polymerization: Synthesis, studies and use of photosensitive alkoxyamines of TMIO

Abstract: Nowadays, photopolymerization has become an important process in the field of polymer science. This method presents several advantages such as the speed of the reaction, the environmental-friendly side (limited formation of released volatile organic compound and possibility of a reaction at room temperature) but also a spatial and temporal control. This photochemical approach applied in the past decades to Controlled Radical Polymerization techniques such as ATRP, RAFT or NMP enable the control of polymer properties but also the preparation of block polymers. Among these techniques, the Nitroxide-Mediated Photopolymerization (NMP<sup>2</sup>) requires the use of a photosensitive alkoxyamine which has a chromophore group on the nitroxide moiety. In this manuscript, we present both the synthesis of photosensitive alkoxyamines and the studies of their photochemical properties investigated by absorption spectroscopy and by electron spin resonance experiments. We evaluated the polymerization abilities of the best obtained candidates. Finally, another approach has been tested to perform a reaction of NMP<sup>2</sup> from alkoxyamines made by ESCP (Enhanced Spin Capturing Polymerization) or via NMRC (Nitroxide-Mediated Radical Coupling).

---

Keywords: Controlled radical photopolymerization, nitroxide-mediated photopolymerization, photosensitive alkoxyamines, selective photodissociation

---