



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de polymères à propriétés rédox pour un contrôle des propriétés d'adhésion bactérienne

Ronald W Nguema Edzang

► **To cite this version:**

Ronald W Nguema Edzang. Synthèse et caractérisation de polymères à propriétés rédox pour un contrôle des propriétés d'adhésion bactérienne. Polymères. Université de Toulon, 2016. Français. NNT: 2016TOUL0006 . tel-01435193

HAL Id: tel-01435193

<https://theses.hal.science/tel-01435193>

Submitted on 13 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE (E.D.48)
LABORATOIRE MAPIEM (E.A.4323)

THÈSE

présentée par :

Nguema Edzang Ronald W

soutenue le : **27 Janvier 2016**

pour obtenir le grade de Docteur en (Chimie)

Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Polymères

Synthèse et caractérisation de polymères à propriétés redox pour un contrôle des propriétés d'adhésion bactérienne

JURY :

Pr Mathias Destarac

President du jury

Pr Karine Vallée-Réhel

Rapporteur

Dr Sophie Monge-Darcos

Rapporteur

Pr Jean-Manuel Raimundo

Examineur

Dr Marlène Lejars

Examineur

Dr Christine Bressy

Directeur de thèse

Pr Hugues Brisset

Co-Directeur de thèse

Remerciements

Après une magnifique aventure qui s'achève pour moi, je tiens à remercier les personnes dont les noms suivent :

Je tiens d'abord à remercier le Pr André Margaillan pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MAPIEM.

Je remercie le Dr Christine Bressy, qui a encadré cette thèse, pour toutes ses connaissances en chimie des polymères et plus largement dans plusieurs domaines de la chimie. Je la remercie pour la motivation qu'elle a eue à mon égard dans les bons comme dans les mauvais moments. Je n'oublierai pas le temps qu'elle a investi afin que cette thèse puisse voir le jour. Ce travail n'aurait pas pu se terminer sans son aide et ses encouragements.

Je remercie également le Pr Hugues Brisset pour l'encadrement de ce travail. De ses précieux conseils dans la façon d'organiser le travail, de son esprit critique et de son professionnalisme, de sa grande générosité, ses encouragements et de son soutien tout au long de ma thèse.

J'adresse mes remerciements au Pr Karine Vallée-Réhel et au Dr Sophie Monge-Darcos pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'au Pr Mathias Destarac, pour avoir accepté également de l'évaluer.

J'exprime mes remerciements aussi au Dr Marlène Lejars pour m'avoir initié dans ma marche pour une meilleure compréhension dans la chimie des polymères, la disponibilité qu'elle a eue ainsi que pour son esprit d'analyse.

Je remercie le Pr Jean-Manuel Raimundo, du CINAM de l'Université d'Aix Marseille, pour m'avoir accueilli durant ma première année de thèse dans son laboratoire à Marseille, pour sa grande générosité, ses conseils, sa grande connaissance dans différents domaines de la chimie et la confiance renouvelée qu'il a toujours eue pour moi.

Je voudrais remercier le gouvernement gabonais pour m'avoir octroyé un financement qui m'a permis de réaliser ce travail de thèse dans de bonnes conditions.

Je remercie également Sofyane appelé aussi sokéto pour ses blagues et les relations que l'on a développées durant ma thèse, The Hy Duong pour son aide dans la réalisation de mes tests biologiques ainsi que tous les membres du laboratoire.

Enfin, j'exprime mes remerciements aux membres de ma famille :

Mon père Edzang Ondo Jean Roger, mes frères et sœurs Assoumou Edzang Ondo, Ondo Edzang Brice Leger appelé aussi Brice Lourd, Edzang Noéllie, Edzang Finette, Edzang Calixte, Mbo Edzang Alan, Essa Ondo Camille, Ebang Edzang Vendceslas, Alice Françoise Cadeau, Andème Edzang Judicaelle, Avome Ella Françoise, Oye Anda Corine, Essa Ella Lucile et à ma défunte mère Oye Ella Alice qui n'a pas eu la grâce de voir son fils avec le grade de Docteur

LISTE DES COMMUNICATIONS

-Publication:

-Nguema Edzang R W., Lejars M., Brisset H., Raimundo J-M., Bressy C., "RAFT synthesized polymers based on new ferrocenyl methacrylates and electrochemical properties", *RSC Adv.*, **2015**, 5, 77019-77026.

-Communications orales:

-Nguema Edzang R W., Lejars M., Brisset H., Raimundo J-M., Bressy C., " Synthèse de polymers méthacryliques électro-actifs à base de groupement ferrocényles", JEPO, 10 Octobre **2014**.

-Nguema Edzang R W., Lejars M., Brisset H., Raimundo J-M., Bressy C., " Polymers based on ferrocenyl methacrylate as candidates to control bacterial adhesion : synthesis and characterization", Workshop Biofouling & Antifouling, 22 Avril **2015**.

-Communications par affiche

-Nguema Edzang R W., Lejars M., Brisset H., Raimundo J-M., Bressy C., " RAFT synthesized electroactive polymers based on ferrocenyl methacrylate", 7^{ème} journées Franco-Italiennes de chimie, Turin 5 et 6 Mai **2014**.

-Nguema Edzang R W., Lejars M., Brisset H., Raimundo J-M., Bressy C., " RAFT synthesized electroactive polymers based on ferrocenyl methacrylate", 43^{ème} Congrès Annuel GFP, Saint Malo 3 et 6 Novembre **2014**.

-Nguema Edzang R W., Lejars M., Brisset H., Raimundo J-M., Bressy C., "Synthèse de polymères méthacrylique électro-actifs à base de groupement ferrocényles ", GFP, Montpellier 28 Novembre **2014**.

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

AIBN : Azobisisobutyronitrile

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATRP : Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome

BHA : Benzylhydroxylamine

CDCl_3 : Chloroforme deutéré

CES : Chromatographie d'exclusion stérique

Conv : Conversion

CPDB : Cyanopropyldithiobenzoate

CV : Carbone vitreux

DCM : Dichlorométhane

DDL : Diffusion dynamique de la lumière

DMF : Diméthylformamide

DMSB : Diméthylsulfide borane

DPE : Diphényléthylène

DSC : Differential scanning calorimetry

ECS : Electrode au calomel saturé

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique

Et_3N : Triéthylamine

Et_2O : Ether Diéthylique

EtMgBr : Bromure d'éthylmagnésium

FCEA : Acrylate ferrocène carboxylate d'éthyle

FCBA : Acrylate ferrocène carboxylate butyle

FCOA : Acrylate ferrocène carboxylate d'octyle

FCEMA : Méthacrylate ferrocène carboxylate d'éthyle

FEA : Ferrocényle éthyle acrylate

FEMA : Ferrocényle éthyle méthacrylate

FBA : Ferrocényle butyle acrylate

FBMA : Ferrocényle butyle méthacrylate

FMA : Ferrocényl méthyl acrylate

FMMA : Ferrocényl méthyl méthacrylate

FMOEMA : Méthacrylate de 2-(ferrocénylméthoxy)éthyle

FMOMEMA : Méthacrylate de (2-ferrocénylméthoxy)-1-méthyléthyl
FMOPMA : Méthacrylate de 3-(ferrocénylméthoxy)propyle
FMOBMA : Méthacrylate de 4-(ferrocénylméthoxy)butyle
FR : Fouling release
FRCs : Fouling release coatings
HEA : 2-Hydroxyéthylacrylate
Đ : Indice de polymolécularité
 I_{pa} : Pic courant anodique
 I_{pc} : Pic courant cathodique
ITRP: Polymérisation radicalaire par transfert d'iode
 K_{add} : Constante d'addition
 K_{-add} : Constante de fragmentation
KCN : Cyanure de potassium
 K_g : Constante globale de vitesse
 K_i : Constante de vitesse d'amorçage
 K_p : Constante de vitesse de propagation
 K_t : Constante de vitesse de terminaison
LAP: Living anionic polymerization
 $LiAlH_4$: Tétrahydruure d'aluminium et de lithium
LM : Lauryle méthacrylate
macro-CTA : Agent de transfert de chaîne polymérique
MADIX : Macromolecular design by interchange of xanthates
MeOH : Méthanol
MET : Microscope électronique en transmission
MMA : méthyl méthacrylate
 M_n : Masse molaire moyenne en nombre
 M_n^{th} : Masse molaire moyenne en nombre théorique
K+Napht- : Naphtalène potassium
 $NaBH_4$: Borohydruure de sodium
NaH : Hydruure de sodium
 Na^+Napht^- : Naphtalène sodium
NaOH: Hydroxyde de sodium
N-BULi: N-Butyllithium
NIPAM: N-isopropylacrylamide
NMP: Nitroxyde –Mediated Polymerization

PET : Poly(téréphtalate d'éthylène glycole)
pFMA : poly(ferrocénylméthyle) acrylate
pFCEA : poly(ferrocène carboxylate)éthyle acrylate
pFCBA : poly(ferrocène carboxylate)butyle acrylate
pFCOA : poly(ferrocène carboxylate)octyle acrylate
pFCEMA : poly(ferrocène carboxylate)éthyle méthacrylate
PFS: Polyferrocénysilane
PhLi : Phényllithium
PhMgBr : Bromure phénylmagnésium
PMDETA ; Pentaméthyl-diéthylène-triamine
PMMA : Polyméthylméthacrylate
 P_n^\cdot : Chaîne propageante radicalaire active
PRDR : Polymérisation radicalaire par désactivation réversible
PS : Polystyrène
Pt : Platine
pVFc: Polyvinylferrocène
RAFT : Reversible addition-fragmentation chain transfer
RMN: Résonance magnétique nucléaire
ROMP : Ring opening metathesis polymerization
ROP : Ring opening polymerization
S-BULi: Sec-Butyllithium
SET-LRP : Electron transfer living radical polymerization
SI-ATRP : Surface-initiated atom polymerization
T.A: Température ambiante
TD-CES : Triple détection chromatographie d'exclusion stérique
TBAF: Tétrabutylammonium
TBAP : N-Butylammoniumhexafluorophosphate
T-BuLi : Tert-butyllithium
TBT : Tributyl étein
 T_g : Température de transition vitreuse
THF : Tétrahydrofurane
TiN : Nitrure de titane
TMEDA : Tétraméthyléthylènediamine
VC : Voltampérométrie cyclique

VFc : Vinyl ferrocène

V_p : Vitesse de polymérisation

$ZnCl_2$: Chlorure de zinc

SOMMAIRE GENERAL

Chapitre I. Etude bibliographique3

1. Les organismes marins et l'effet de l'application d'un potentiel sur les étapes de colonisation de surfaces/revêtements.....	5
1.1. Les organismes marins.....	5
1.2. Effet de l'application d'un potentiel sur les étapes de colonisation de surfaces/revêtements	6
1.3. Le ferrocène en tant qu'inhibiteur d'adhésion bactérienne	13
2. Synthèse de monomères à base de ferrocène	15
2.1. Synthèse de monomères (méth)acryliques à base de ferrocène.....	15
2.2. Caractéristiques électrochimiques des monomères de type FM(M)A et FCX(M)A.....	18
3. Synthèse de polymères à base de ferrocène	20
3.1. Polymères à base de vinylferrocène.....	23
3.2. Polymères à base de (méth)acrylates de ferrocène (FMA et FMMA)	27
3.3. Caractéristiques électrochimiques des polymères de type FM(M)A et FCX(M)A	35
3.4. Propriétés thermiques des polymères.....	37

Chapitre II. Synthèse de monomères, d'homopolymères et de copolymères à base de ferrocène

1. Introduction	47
2. Synthèse de monomères	49
3. Synthèse d'homopolymères par le procédé RAFT	53
3.1. Rappels bibliographiques.....	53
3.1.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle	53
3.1.2. Polymérisation radicalaire par addition-fragmentation réversible (procédé RAFT)..	54
3.1.3. Choix de l'agent de transfert	57
3.2. Synthèse d'homopolymères.....	59
3.3. Homopolymérisation du FMMA.....	61
3.4. Homopolymérisation des méthacrylates de ferrocényle à espaceurs alcoxy.....	64
3.4.1. Effet de la longueur de l'espaceur alcoxy.....	64
3.4.2. Effet de la présence d'une ramification	68
3.5. Bilan	69
4. Synthèse de copolymères à base de ferrocène	69
4.1. Homopolymérisation du méthacrylate de lauryle (LM).....	70

4.2. Copolymérisation.....	71
5. Conclusion.....	74
Annexe 1 - Spectres RMN ¹ H de l'homopolymérisation du FMOBMA	75
Annexe 2 - Détermination des constantes globales de vitesse de polymérisation	76
Annexe 3 - Efficacité du CPDB	78

Chapitre III. Caractérisations électrochimiques des monomères, propriétés thermiques et redox

des polymères.....	
1. Introduction	81
2. Propriétés thermiques des polymères	82
2.1. Température de transition vitreuse	82
2.1.1. Homopolymères à base de ferrocène.....	82
2.1.2. Copolymères diblocs à base de ferrocène.....	83
2.2. Température de dégradation thermique.....	84
2.2.1. Comparaison de la stabilité thermique du pFMMA et du pMMA préparés par le procédé RAFT	85
2.2.2. Comparaison de la stabilité thermique des homopolymères à base de ferrocène ...	87
2.2.3. Comparaison de la stabilité thermique des copolymères à base de ferrocène	89
2.3. Bilan	92
3. Propriétés électrochimiques des polymères en solution	93
3.1. Electrochimie des monomères.....	93
3.2. Electrochimie des homopolymères sur platine et carbone vitreux.....	97
3.3. Electrochimie des copolymères diblocs.....	101
4. Conclusion.....	105

Chapitre IV. Évaluation des propriétés anti-adhésion bactérienne des revêtements

1. Introduction	109
2. Stabilité électrochimique des revêtements polymères.....	110
2.1. Stabilité électrochimique des revêtements à base de pFMMA	110
2.2. Stabilité électrochimique comparée des revêtements à base de pFMMA et de pFMMA- <i>b</i> -pLM	117

2.3.	Comparaison de la stabilité électrochimique des revêtements à base de pFMOEMA et de pFMOPMA	119
3.	Propriétés anti-adhésion bactérienne <i>in vitro</i>	121
3.1.	Test d'anti-adhésion bactérienne	121
3.2.	Activité anti-adhésion bactérienne des revêtements à base de groupements ferrocényles	122
4.	Conclusion.....	125

Chapitre V. Partie expérimentale

1.	Synthèse de monomères	130
2.	Synthèse d'homopolymères et copolymères diblocs.....	151
2.1.	Synthèse d'homopolymères à base de ferrocène, $M_n^{th}=10000$ g/mol	151
2.2.	Synthèse de copolymères diblocs	153
3.	Caractérisation des polymères.....	154
3.1.	Détermination de la conversion en monomère et caractérisation des polymères.....	154
3.1.1.	FMMA.....	154
3.1.2.	FMOEMA	156
3.1.3.	FMOPMA	157
3.1.4.	FMOBMA	158
3.1.5.	FMOMEMA	159
3.2.	Détermination de la proportion molaire dans les copolymères diblocs	160
3.2.1.	pFMMA- <i>b</i> -pLM.....	160
3.2.2.	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM	161
3.2.3.	pFMOBMA- <i>b</i> -pLM	162
3.2.4.	pFMOMEMA- <i>b</i> -pLM.....	163
3.3.	Chromatographie d'exclusion stérique.....	164
3.4.	Calorimétrie différentielle à balayage	164
3.5.	Analyse thermogravimétrique	164
4.	Électrochimie des monomères et polymères	165
5.	Test anti-adhésion bactérienne <i>in vitro</i>	166
	Conclusion générale et perspectives	174
	Références bibliographiques.....	179

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'adhésion et le développement des organismes sur des structures immergées en milieu marin est un problème majeur tant au niveau du vieillissement de ces structures, qu'en termes d'énergie (consommation en carburant des navires,...), ou encore d'impact environnemental notamment avec le transport d'espèces invasives. Pour lutter contre ce phénomène, plusieurs solutions ont été élaborées, la première remontant au temps des phocéens avec l'application de plaques de cuivre sur les coques des bateaux. Au milieu des années 60, des revêtements antisalissures marines à base de tributylétain (TBT) ont été développés. Ils se sont révélés très efficaces contre le développement des organismes marins, grâce à l'effet biocide des dérivés du TBT. Malheureusement, ces composés sont toxiques pour beaucoup d'autres organismes vivants dans l'eau de mer, avec des effets délétères très importants. Fin 2001, l'Organisation Maritime Internationale (OMI) a pris en compte les effets toxiques du TBT et de ses dérivés sur l'environnement, pour aboutir à leur interdiction en 2003, avec une interdiction totale de présence dans les revêtements en 2008. Cette interdiction a conduit à l'utilisation de peintures incorporant du cuivre et des co-biocides de synthèse¹ avec des restrictions d'utilisation dans certains pays.^{2,3} Plusieurs alternatives ont été envisagées telles que l'utilisation de biocides naturels ou d'analogues de synthèse,⁴ mais leurs coûts de développement et surtout leur autorisation de mise sur le marché européen (règlement biocides N°528/2012) restent prohibitifs. D'autres approches, sans relargage de biocides, ont été développées et sont basées sur des revêtements à faible énergie de surface, nommées en anglais Fouling Release coatings (FRCs). Ces FRCs, souvent à base d'élastomères silicones, minimisent l'adhésion entre les organismes et la surface, si bien que les salissures peuvent être éliminées par un stress hydrodynamique durant la navigation ou par un simple nettoyage mécanique.⁵ En outre, la faible rugosité des FRCs leur permet de réduire la traînée des bateaux, donc leur consommation en carburant et, ainsi, leurs émissions de gaz à effet de serre. Des surfaces nano-structurées ou micro-structurées ont également été étudiées pour lutter contre les salissures marines. Elles présentent une morphologie complexe, une mouillabilité et une topographie originale qui peuvent être liées, par exemple, à une ségrégation de phase dans le revêtement. Ainsi, lorsque la surface présente une hétérogénéité nanométrique optimale elle devient énergétiquement défavorable à l'adhésion via des interactions hydrophobes ou hydrophiles qui affaiblissent les interactions de l'organisme avec la surface.⁶

L'objectif de ce travail de thèse est de développer un revêtement antisalissure marine combinant efficacité et respect de l'environnement. Ainsi, nous proposons d'élaborer des homopolymères et copolymères diblocs à propriétés redox. Contrairement aux revêtements qui libèrent un biocide

dans le milieu, les blocs redox auront un rôle inhibiteur d'adhésion bactérienne suivant leur état d'oxydation, sans pour autant être relargués dans le milieu. Par ailleurs, ces propriétés redox pourront agir en synergie de la nano-structuration possible des surfaces avec l'utilisation de revêtements basés sur des copolymères diblocs.

Avant d'introduire la synthèse de nouveaux monomères et polymères redox, un point bibliographique sur l'effet inhibiteur de l'adhésion de micro-(macro)-organismes par voie électrochimique ou par application d'un potentiel électrique est nécessaire. Dans le premier chapitre bibliographique, le choix du groupe ferrocène en tant que groupe redox inhibiteur de l'adhésion bactérienne est présenté, avant de décrire la synthèse de monomères (méth)acryliques porteurs de ce groupement. Les méthodes de polymérisation adaptées à la synthèse d'homopolymères et de copolymères diblocs sont rapportées en prenant en compte les avantages et inconvénients répertoriés dans la littérature. Les propriétés thermique et électrochimique des polymères redox élaborés sont également abordées.

Ce travail de thèse est subdivisé en trois principales parties consacrées :

- (i) à la synthèse de monomères et polymères à base de ferrocène. La méthode de polymérisation radicalaire par addition-fragmentation réversible (procédé RAFT) a été retenue dans ce travail pour préparer des homopolymères et copolymères diblocs à unités redox stimulables,
- (ii) à la caractérisation électrochimique des monomères et polymères redox et, à l'évaluation des propriétés physico-chimiques des polymères,
- (iii) et enfin, à l'évaluation de l'efficacité anti-adhésion bactérienne *in vitro* de revêtements polymères préparés. La mise en place d'un bio-essai adapté aux polymères redox est présentée dans ce travail et les premiers résultats obtenus sont rapportés.

(1) Bressy C., Margaillan A.; Faÿ F.; Linossier I.; Vallée-Réhel K. Chapter 19 in *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, C. Hellio and D. M. Yebra. (Eds) Woodhead publishing limited, CRC press **2009**, 445–491.

(2) Ytreberg, E.; Karlsson, J.; Eklund, B. *Science of The Total Environment* **2010**, 408 (12), 2459–2466.

(3) Karlsson, J.; Ytreberg, E.; Eklund, B. *Environ. Pollut.* **2010**, 158 (3), 681–687.

(4) Camps, M.; Briand, J.-F.; Guentas-Dombrowsky, L.; Culioli, G.; Bazire, A.; Blache, Y. *Marine Pollution Bulletin* **2011**, 62 (5), 1032–1040.

(5) Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Chemical reviews* **2012**, 112 (8), 4347–4390.

(6) Callow, J. A.; Callow, M. E. *Nat Commun* **2011**, 2, 244.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I	3
1. Les organismes marins et l'effet de l'application d'un potentiel sur les étapes de colonisation de surfaces/revêtements	5
1.1. Les organismes marins	5
1.2. Effet de l'application d'un potentiel sur les étapes de colonisation de surfaces/revêtements	6
1.3. Le ferrocène en tant qu'inhibiteur d'adhésion bactérienne	13
2. Synthèse de monomères à base de ferrocène	15
2.1. Synthèse de monomères (méth)acryliques à base de ferrocène	15
2.2. Caractéristiques électrochimiques des monomères de type FM(M)A et FCX(M)A	18
3. Synthèse de polymères à base de ferrocène	20
3.1. Polymères à base de vinylferrocène	23
3.2. Polymères à base de (méth)acrylates de ferrocène (FMA et FMMA)	27
3.3. Caractéristiques électrochimiques des polymères de type FM(M)A et FCX(M)A	35
3.4. Propriétés thermiques des polymères	38

1. LES ORGANISMES MARINS ET L'EFFET DE L'APPLICATION D'UN POTENTIEL SUR LES ÉTAPES DE COLONISATION DE SURFACES/REVÊTEMENTS

1.1. Les organismes marins

Le terme de salissures marines ou biofouling regroupe l'ensemble des organismes qui se fixent et se développent sur la plupart des objets immergés dans l'eau de mer. En effet, lors d'une immersion en eau de mer, toute surface est soumise à une colonisation par des micro-organismes et macro-organismes (Figure I-1). Le modèle théorique d'adhésion des salissures marines proposé par Egan¹ et Wahl² comprend quatre phases : (1) le conditionnement chimique de la surface ; (2) la colonisation bactérienne ; (3) la formation du biofilm³ et (4) la colonisation par les macrosalissures. La surface est très rapidement recouverte par un film primaire, composé de protéines, de polysaccharides, de liposaccharides et de lipides. Ce film modifie les propriétés de la surface immergée et facilite l'adhésion et la croissance de bactéries, leur fournissant une source supplémentaire de carbone et d'énergie.^{4,5,6} Ce biofilm bactérien va se diversifier en intégrant notamment des eucaryotes unicellulaires comme des diatomées, et les protozoaires. Dans un second temps, ce biofilm va contrôler la colonisation de macroalgues, ou d'invertébrés (balanes, mollusques, tubes de vers, ascidies, éponges, etc ...) (**Figure I-2**). Parmi les 4000 organismes marins répertoriés, les bactéries et les diatomées constituent les micro-organismes les plus rencontrés sur les structures immergées dans l'eau de mer.⁷ Pour les macro-organismes, les moules, les balanes, les tubes de vers, les bryozoaires et les algues sont les plus couramment observés et étudiés.

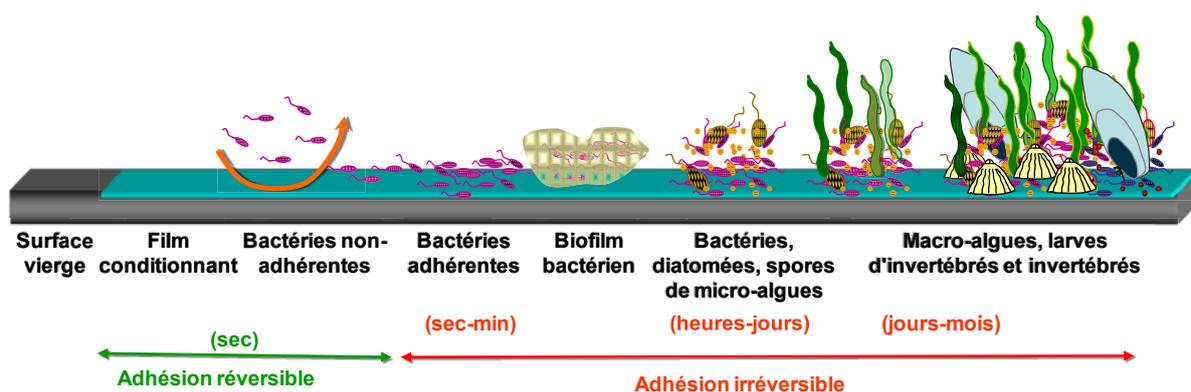


Figure I-1. Schéma de colonisation des surfaces en milieu marin proposé par Haras.⁸

La capacité des micro- et macro-organismes à coloniser ou à adhérer à la surface d'un substrat dépend entre autres de l'énergie de surface du substrat et plus précisément des composantes polaires et dispersives de cette dernière.⁹

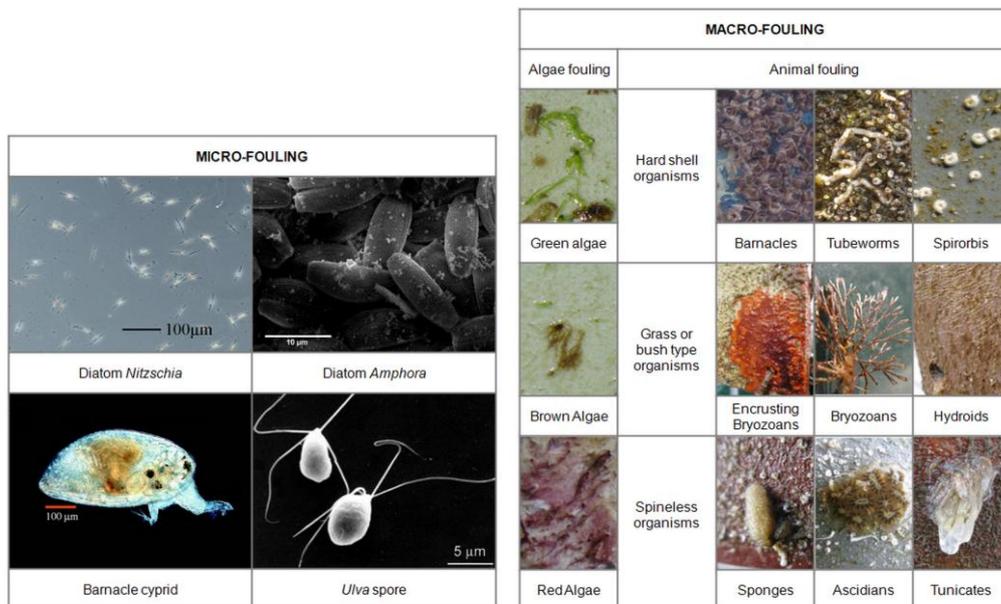


Figure I-2. Images (a) de micro-organismes marins obtenues par microscopie électronique en balayage (MEB) (b) de macro-organismes marins présents sur des surfaces neutres immergées en Mer Méditerranée (Rade de Toulon).

Il est également montré que leur capacité à coloniser ou à adhérer à la surface d'un substrat est pour certains d'entre eux variable en fonction de leur stade de croissance, et en fonction des conditions du milieu.¹⁰ Par exemple, l'adhésion des bactéries marines peut augmenter ou diminuer pour une énergie de surface élevée du substrat en fonction des espèces.^{11,12,13,14} Dans le milieu naturel, les bryozoaires (macro-organismes calcaires encroûtants) préfèrent coloniser des substrats de faible énergie de surface (10–30 mJ.m⁻²) alors que les balanes préfèrent des substrats d'énergie de surface plus élevée (30–35 mJ.m⁻²).¹⁵ Toutefois, les larves de balane *A. amphitrite* préfèrent les substrats d'énergie de surface élevée¹⁶ alors que l'espèce *B. improvisus* préfère coloniser les substrats de faible énergie de surface, au même stade de croissance.¹⁷ Ainsi, concevoir une surface qui soit efficace vis-à-vis de l'ensemble des organismes marins (micro- et macro-organismes), sans être toxique, demande de faire appel à des disciplines variées que sont la chimie, la biologie, la physico-chimie, la biochimie, la chimie analytique, et la mécanique des fluides...

1.2. Effet de l'application d'un potentiel sur les étapes de colonisation de surfaces/revêtements

Pour lutter contre l'adhésion de micro-organismes marins, notre étude s'oriente vers le développement de surfaces actives par contact, c'est-à-dire sans relargage de composés toxiques dans le milieu marin, ni érosion de la matrice polymère. Toutefois, il est reconnu qu'au vu de la diversité des organismes présents, toute surface finit par être colonisée sur un temps plus ou moins long. La voie envisagée ici pour limiter ou inhiber les différentes étapes de colonisation par les

biosalissures, repose sur l'action d'un stimulus externe, l'application d'un potentiel. Pour assurer la réversibilité du phénomène sur des surfaces immergées dans l'eau de mer, une attention toute particulière a été apportée à la génération d'un transfert d'électrons (courant) à la surface du revêtement par application d'un potentiel. Ce transfert de charges pouvant perturber l'adhésion aussi bien des protéines dans la première phase de formation du film conditionnant que des bactéries^{18,19} et autres macro-organismes.²⁰ Il est reconnu que l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes peut conduire à l'électrolyse de l'eau de mer et ainsi former des produits de dégradation qui augmentent localement le pH et conduisent à une activité anti-biosalissures marines. Du peroxyde d'hydrogène peut être produit pour de faible densité de courant ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et ainsi inhiber l'adhésion de micro- et macro-organismes marins encroûtants.

Plusieurs autres études montrent que l'application d'un potentiel électrique a une grande influence sur la formation du biofilm et plus précisément sur les bactéries. La méthode la plus décrite repose sur une oxydation électrochimique de cellules microbiennes sans génération de substances toxiques (Figure I-3).

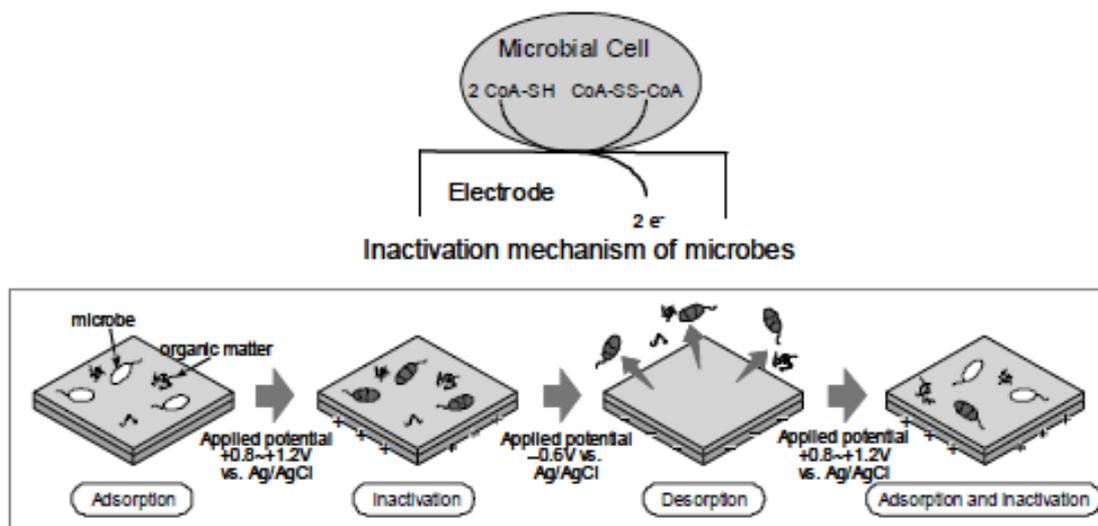


Figure I-3. Mécanisme d'inactivation électrochimique basée sur un transfert d'électron direct entre les cellules et l'électrode pour la prévention du biofouling marin.^{19,21,22}

Le Tableau I-1 résume les articles scientifiques mettant en exergue l'effet de l'application d'un potentiel sur l'adhésion de cellules microbiennes et de macro-organismes marins sur des surfaces. La plupart des études ont été menées par l'équipe de T. Matsunaga et ont porté sur le développement d'une méthode de stérilisation par voie électrochimique. Cette méthode est basée sur un transfert direct des électrons entre la cellule microbienne et l'électrode de travail sans génération de substances toxiques et sans changement de pH du milieu environnant.¹⁹ Cette méthode

électrochimique a été utilisée pour l'élimination de bactéries marines à partir d'électrodes constituées de matériaux plastiques conducteurs.²² Des électrodes sous forme de feuilles de poly(uréthane) et de poly(chloroprène) chargés au noir de carbone ont été appliquées sur de grandes surfaces pour la prévention du dépôt du biofouling dans des conduites de refroidissement à l'eau de mer.²³ Il a été également rapporté que l'application d'un potentiel négatif entraîne l'élimination de cellules bactériennes adhérentes et que le biofouling peut être évité en appliquant un potentiel alternatif.²⁴

Des revêtements à base d'une résine poly(uréthane) chargée de noir de carbone et de graphite ont été développés sur des surfaces avec des formes plus complexes telles que les fibres des filets de pêche. **Erreur ! Signet non défini.** Ces peintures conductrices présentent toutefois l'inconvénient de craqueler au bout de 8 mois d'immersion *in situ*, réduisant leur conductivité électrique et augmentant leur résistance électrique. **Erreur ! Signet non défini.** Des dépôts de nitrure de titane (TiN) sur de feuilles de poly(téréphtalate d'éthylène glycol) (PET) ont été également utilisés comme électrodes. Dans ce dernier cas, l'adhésion du biofouling peut être inhibée à des potentiels plus bas que ceux utilisés pour des électrodes sous forme de feuilles de poly(chloroprène) chargées au noir de carbone.

Ainsi, trois principaux paramètres semblent être importants à étudier lors de la conception d'un nouveau revêtement actif contre l'adhésion bactérienne par voie électrochimique :

- la valeur du potentiel appliqué au revêtement qui doit être inférieure au potentiel d'électrolyse de l'eau pour éviter toute mortalité des bactéries par formation de peroxyde d'hydrogène ou dégagement de chlore (eau de mer) ou par changement de pH de la solution,
- l'effet de l'alternance ou du maintien du potentiel pendant la durée de mise en contact du revêtement avec les micro-organismes et macro-organismes (*in situ*),
- et le maintien des performances par un maintien des propriétés mécaniques du revêtement lors de sa mise en service.

Tableau I-1. Effet de l'application d'un potentiel sur l'adhésion de bactéries/cellules sur des surfaces.

Micro-organismes	Substrat	Potentiel (V)	Temps de sollicitation (min)	Méthodes de sollicitation	Résultats	Mécanismes d'action	Ref
<i>Vibrio alginolyticus</i> (Bactérie Gram-)	TiN	0,8V vs Ag/AgCl	30 min ASW*	VC** vitesse de balayage =20 mV/s	Taux de survie de 2,3%.	Oxydation électrochimique Pic anodique vers 0,68 V vs Ag/AgCl. Oxydation irréversible en présence de cellules.	25
<i>Escherichia coli</i> (Bactérie Gram -)	Fibres de carbone activées	0,8 V	60 min	Potentiel imposé	Réduction du nombre de bactéries et de la concentration en chlore. Mortalité des cellules adsorbées. La désinfection dans l'eau est effectuée au moins pendant 48h.	Voie électrochimique	26
<i>V. alginolyticus</i>	Feuille d'élastomère poly(chloroprène) chargé de noir de carbone (16,5 %) et de graphite (11%) (CCS)	1,2 V vs ECS	20 min	Potentiel imposé	Mortalité de toutes les bactéries préalablement adhérentes à l'électrode CCS. Pas de libération de substances toxiques	Oxydation électrochimique	27
Essais <i>in situ</i>			1 an		Inhibition de l'adhésion non spécifique à une espèce. Diminution de l'adhésion de moules (<i>H. mutabilis</i> , <i>M. edulis</i>) et balanes (<i>B. Trigonus</i>)	Activité due à une inhibition de l'adhésion ou due à une métamorphose des larves mais pas due à une élimination des invertébrés en croissance.	

Micro-organismes	Substrat	Potentiel (V)	Temps de sollicitation (min)	Méthodes de sollicitation	Résultats	Mécanismes d'action	Ref
<i>V. alginolyticus</i>	TiN	De -0,2 à +1 V vs Ag/AgCl	10 à 60 min ASW	VC	Application d'un potentiel alternant = élimination des bactéries et pas de libération de chlore 4.5% des cellules survivent (E=0,8V pendant 30 min) A -0,2V, 14,8% des cellules désorbées A -0,6 V, 48,6 % des cellules désorbées	Voie électrochimique	26
<i>Essais in situ</i>		-0,6-+1 V vs Ag/AgCl	alternance		Inhibition de l'adhésion		
<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacillus subtilis</i> (bactérie Gram -); <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Mycète)	Carbone activé granulaire	0,65 V 0,75 V 0,8 V 1 V	120 min	Potentiel imposé	Les microorganismes adsorbés ont été éliminés. Pas de libération de substances toxiques.	Oxydation électrochimique	28
<i>Nitzchia closterium</i> (Diatomée)	Electrode de graphite	-0,4-1V	60 min	VC	En appliquant un potentiel de +1 V, toutes les cellules ont été tuées. Contrôle du film primaire microbien avec un potentiel alternatif entre -0,4 et +1 V. Pas de libération de substances toxiques ni de		25

					variation de pH.		
Micro-organismes	Substrat	Potentiel (V)	Temps de sollicitation (min)	Méthodes de sollicitation	Résultats	Mécanismes d'action	Ref
<i>V. alginolyticus</i>	Electrode de graphite modifiée par du ferrocène adsorbé	0,2 V vs ECS ASW	10 min	VC vitesse de balayage =20 mV/s	Elimination des bactéries adhérees et pas de génération de substances toxiques	Oxydation électrochimique En absence de <i>V.alginolyticus</i> , une oxydation/réduction électrochimique du ferrocène est observée. En présence de cellules, une augmentation du pic anodique est observée au-dessus de 0,1V vs ECS. Ce courant d'oxydation suggère que le ferrocène peut aider au transfert des électrons entre <i>V.alginolyticus</i> et l'électrode de graphite. Oxydation irréversible.	29
<i>V. alginolyticus</i>	Electrode de graphite greffée par l'acide ferrocène carboxylique	0 à +1 V vs ECS	30 min ASW		43% des cellules adhérees survivent pour E = 0,2 V et 3% pour E = 0,4 V.	Mortalité des cellules probablement due à une oxydation de substances intracellulaires et non une modification de perméabilité de la membrane des cellules	23

Micro-organismes	Substrat	Potentiel (V)	Temps de sollicitation (min)	Méthodes de sollicitation	Résultats	Mécanismes d'action	Ref
<i>V. alginolyticus</i>	Peinture poly(uréthane) conductrice	-0,6 V et 1,2 V vs Ag/AgCl	30 min ASW	Potentiel imposé	Peinture appliquée sur l'électrode de travail. Application d'un potentiel de 1,2 V = Mortalité des cellules Application d'un potentiel négatif = décroissance du nombre de cellules proportionnelle à la diminution du potentiel	Noir de carbone utilisé pour permettre un contact électrique entre les particules de graphite dispersées dans la matrice poly(uréthane)	29
<i>Essais in situ (7 jours et 158 jours)</i>			10 min (-0,6V) et 60 min (1,2V) ASW	Alternance de potentiel	Peinture appliquée sur filet de pêche. Inhibition de 94% du biofouling		
<i>V. alginolyticus</i>	Peinture silicone avec 85% In ₂ O ₃ /Sn, 75% SnO ₂ /Sb, 65% et 40% (w/v) TiO ₂ /SnO ₂ /Sb sur plaque de Titane (Ti)	0 à +2 V vs ECS	30 min ASW	Potentiel imposé	Pas de chlore généré en dessous de 1,5 V. Pas de changement de pH entre 0 et 1,5V. Pour E= 1,5V, pas de survivants sur les 3 revêtements. Pas de relargage de In, Sn, Ti		30
<i>Balanus amphitrite</i> (Larves de Balanes)	Electrodes interdigitées de Titane (8µm ou 25 µm d'espace)	fréquence 200 Hz, amplitude 10 V	100 ms	Champ électrique pulsé	Adhésion des larves < 5% Energie nécessaire pour inhiber l'adhésion = 2,8 W h m ⁻²	Génération de peroxyde d'hydrogène par réduction de l'oxygène et réduction du peroxyde en radicaux hydroxyles	23,30

*Eau de mer artificielle ; **Voltampérométrie cyclique

1.3. Le ferrocène en tant qu'inhibiteur d'adhésion bactérienne

1.3.1. Découverte du ferrocène

Le ferrocène a été découvert en 1951 par Kealy et Pauson.³¹ Initialement, la structure proposée était celle d'un complexe σ (Schéma I-1) avec l'atome de fer lié à un atome de carbone de chaque cycle. L'année suivante Wilkinson et Woodward³² ont établi que l'atome de fer est lié aux cinq atomes de carbone de chaque cycle par des liaisons π .



Schéma I-1. Les deux structures proposées du ferrocène.

La structure du ferrocène proposée par Kealy et Pauson ne permettait pas de comprendre les propriétés de cette nouvelle molécule ainsi que sa stabilité contrairement à celle proposée par Woodward et Wilkinson qui est un complexe « sandwich ». La structure du ferrocène a été confirmée par spectroscopie, par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par diffraction des rayons X.^{33,34}

Le ferrocène est un métallocène où deux anions cyclopentadiényles complexent un ion Fe^{II} .³⁴ Les deux anions cyclopentadiényles sont parallèles et possèdent des longueurs et des forces de liaisons égales. Chaque cycle cyclopentadiényle est aromatique d'où leur grande stabilité. Dans le cas du ferrocène, tous les atomes de carbone sont équidistants du métal. La barrière de rotation autour de l'axe Fe-cycle cyclopentadiényle est extrêmement faible (2 à 5 KJ/mol) ce qui rend cette rotation toujours libre et rapide en solution (Schéma I-2).

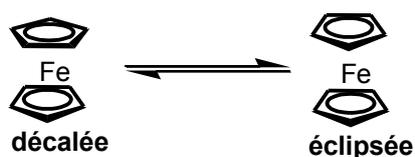


Schéma I-2. Libre rotation des cycles cyclopentadiényles du ferrocène.

Cette libre rotation conduit à différents conformères dont deux sont d'intérêt. La conformation éclipsée (symétrie D_{5h}) pour laquelle les deux cycles sont orientés de façon similaire par rapport au centre métallique ; cette conformation a été confirmée par diffraction des rayons X³⁵ et diffraction des neutrons.³³ La seconde conformation intéressante est la conformation décalée (symétrie D_{5d}) pour laquelle les cycles sont orientés de façon opposée. Le ferrocène présente la particularité d'être oxydé de façon réversible en ion ferrocenium (Schéma I-3). A ce titre, le ferrocène est souvent utilisé

en électrochimie pour calibrer des électrodes de référence secondaire³⁶, mais aussi pour apporter des propriétés rédox aux composés qui l'intègrent.

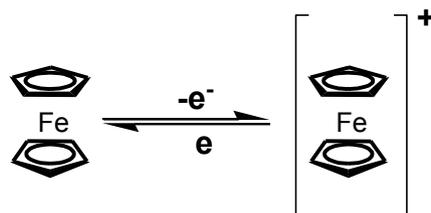


Schéma I-3. Oxydation et réduction du ferrocène³⁷.

Depuis sa description, le ferrocène a été utilisé dans de très nombreuses synthèses qui ne seront pas répertoriées dans ce manuscrit.^{38,39,40,41} En effet, une recherche rapide sur Web of Science™ avec les mots clés « ferrocene » et « synthesis » conduit à plus de 9000 articles.

1.3.2. Intérêt du ferrocène

Parmi les polymères rédox utilisés actuellement dans différentes applications, le groupe ferrocène est retenu dans cette étude pour les raisons suivantes :

- Tadashi Matsunaga²⁵ a précédemment mis en évidence que l'on peut réduire l'adhésion de *V. alginolyticus* par application d'un potentiel électrique (0,2 V vs ECS) pendant 20 minutes en utilisant une électrode modifiée avec du ferrocène donc le pic d'oxydation est à 0,3 V vs ECS,
- Son potentiel d'oxydation est nettement inférieur au potentiel d'électrolyse de l'eau de mer (1,78 V vs ENH ; 1,54 V vs ECS);
- De nombreux monomères vinyliques et (méth)acryliques à base de ferrocène ont été synthétisés et leur polymérisation a été réalisée avec succès.

2. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES À BASE DE FERROCÈNE

Dans la littérature, de nombreux articles décrivent la synthèse et la caractérisation de monomères polymérisables porteurs du motif ferrocényle.^{42,43,44,45,46} Quelques exemples de structures chimiques sont rassemblés sur le Schéma I-4.

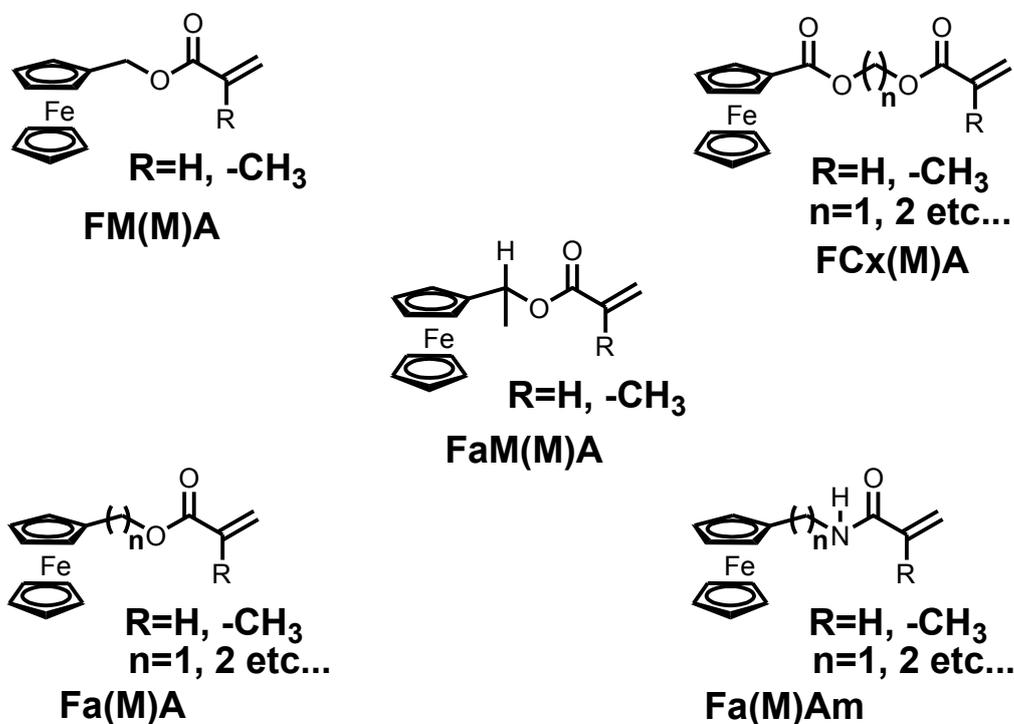


Schéma I-4. Monomères (méth)acryliques et (méth)acrylamides à base de ferrocène.

2.1. Synthèse de monomères (méth)acryliques à base de ferrocène

2.1.1. Synthèse du (méth)acrylate de ferrocénylméthyle (FMA et FMMA)

La synthèse du FM(M)A est obtenue à partir d'un produit commercial nommé ferrocène carboxaldehyde. La réduction de cet aldéhyde en présence de tétrahydure d'aluminium et de lithium (LiAlH_4) sous atmosphère inerte dans l'éther diéthylique anhydre conduit au composé **A** avec un rendement de 85%. Cet intermédiaire est engagé directement avec le chlorure de méthacryloyle, en présence de triéthylamine (Et_3N) dans du dichlorométhane (DCM) à 0°C , pour obtenir le méthacrylate de ferrocénylméthyle (**B**, FM(M)A) avec un rendement de 87% après purification par chromatographie sur gel de silice (Schéma I-5).

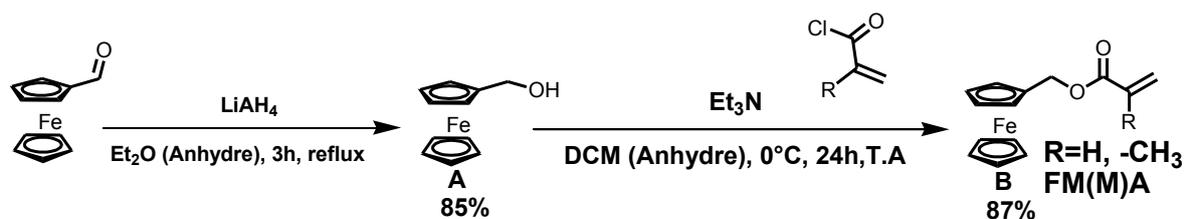
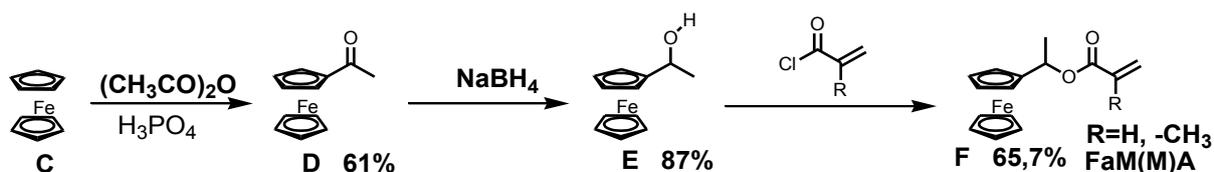


Schéma I-5. Synthèse du monomère FM(M)A.

2.1.2. Synthèse du (méth)acrylate de ferrocénylalkylméthyle (FaM(M)A)

Le monomère **FaM(M)A** est préparé selon la méthode de Graham⁴⁷ en faisant réagir dans une première étape, l'anhydride acétique et le ferrocène © en présence d'acide phosphorique (Schéma I-6). La réduction du composé **D** ainsi formé, en présence du borohydrure de sodium (NaBH_4) dans le méthanol, conduit au composé **E** avec un rendement de 87% (Pf : lit. 73-75°C)⁴⁸. Cet intermédiaire est engagé directement avec le chlorure de méthacryloyle ou chlorure d'acryloyle, en présence de la pyridine dans de l'éther anhydre à 0°C, pour obtenir le composé **FaM(M)A (F)** avec un rendement de 65,7% (Pf : 40-42°C) après purification par chromatographie sur gel de silice.

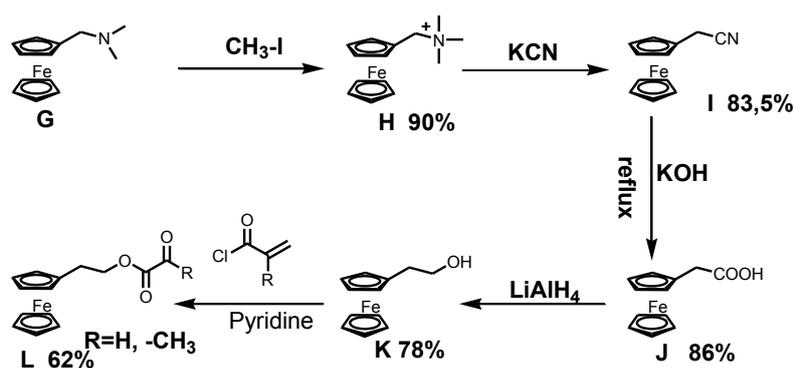


2.1.2.1. Schéma I-6. Synthèse du monomère FaM(M)A.⁴⁶

D'après la littérature, les monomères de type FaM(M)A peuvent être polymérisés mais des problèmes de transfert de l'hydrogène en α du groupement ferrocène ont été répertoriés durant leur processus de polymérisation.

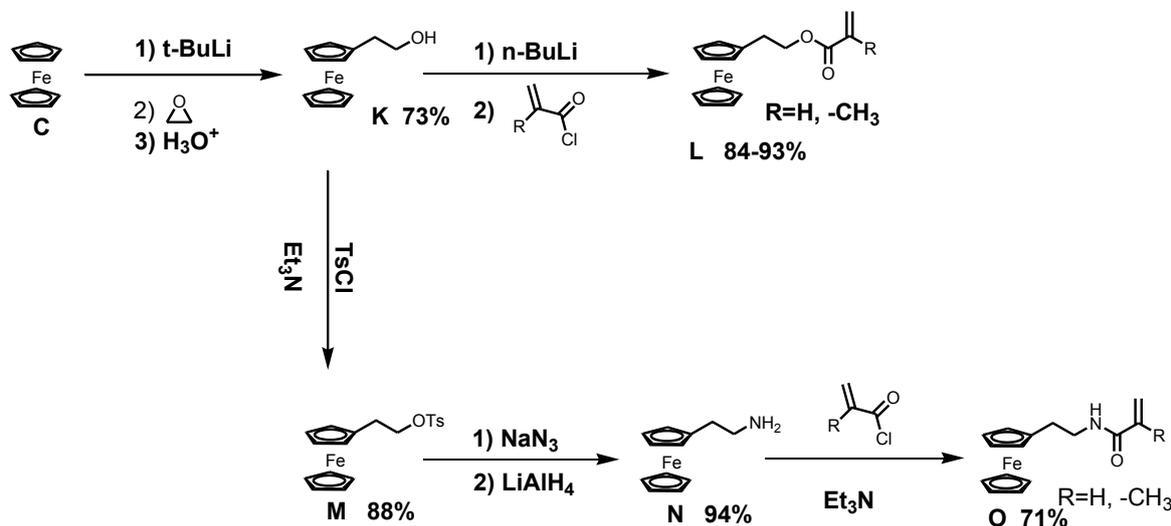
2.1.3. Synthèse du (méth)acrylate de ferrocénylalkyle (Fa(M)A)

La première étape de la synthèse de monomères de type Fa(M)A (**L**) est une méthylation conduisant à un sel d'iodure d'ammonium quaternaire qui réagit avec du cyanure de potassium pour conduire au composé **I** (Schéma I-7).


 Schéma I-7. Synthèse du monomère Fa(M)A.⁴⁶

Le composé I est hydrolysé pour conduire à un acide carboxylique (composé J) en présence d'hydroxyde de potassium à reflux dans un mélange éthanol-eau. La réduction du composé J, en présence de LiAlH_4 , conduit à l'alcool K. Enfin, l'alcool K réagit avec le chlorure de méthacryloyle ou acryloyle pour conduire au composé L.

Une nouvelle voie de synthèse du composé L plus économique en termes de nombre d'étapes permet d'obtenir le composé désiré en deux étapes.⁴⁵ Dans un premier temps, le tert-butyl lithium réagit avec le ferrocène commercial en arrachant un atome d'hydrogène pour conduire à un anion qui réagit, dans un second temps, avec un époxyde suivi d'une hydrolyse pour conduire au composé K. Le rendement de la réaction entre le composé K et le chlorure de (méth)acryloyle passe de 65% lorsqu'on utilise la pyridine à 93% lorsqu'on utilise le n-butyl lithium comme base.


 Schéma I-8. Synthèse du monomère Fa(M)A (L) et Fa(M)Am (O).⁴⁵

2.1.4. Synthèse du (méth)acrylamide de ferrocénylalkylméthyle (Fa(M)Am)

A partir du composé K sur le Schéma I-8, des monomères de type (méth)acrylamide O peuvent être synthétisés en passant par trois étapes de synthèse. Le point de départ de cette synthèse est une

substitution nucléophile entre l'alcool **K** et le chlorure de tosylate en présence de la triméthylamine dans le dichlorométhane pour conduire au composé **M**. Après protection de l'alcool, le composé **M** réagit avec l'azoture de sodium, suivi d'une réduction en présence de LiAlH_4 pour conduire à l'amine **P**. Pour la dernière étape, l'amine **P** réagit avec le chlorure de méthacryloyle ou acryloyle pour conduire au composé **O** avec un rendement intéressant.

2.1.5. Synthèse du (méth)acrylate de ferrocénylcarboxyalkyle (FCx(M)A)

La synthèse des monomères **FCx(M)A** est obtenue soit en une étape en faisant réagir l'acide ferrocène carboxaldéhyde (**P**) avec un hydroxy-n-alkylacrylate ou hydroxy-n-alkylméthacrylate dans le dichlorométhane (Schéma I-9).

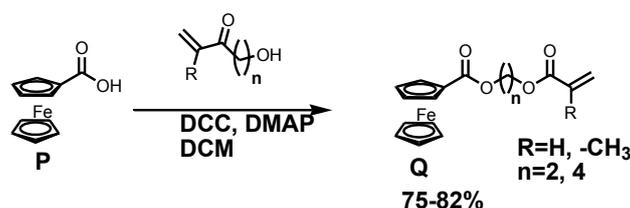


Schéma I-9. Synthèse du monomère FCx(M)A (Q).⁴⁹

2.2. Caractéristiques électrochimiques des monomères de type FM(M)A et FCX(M)A

L'électrochimie des monomères FM(MA) et FCX(M)A (Schéma I-4) a été réalisée dans du dichlorométhane (DCM) en utilisant comme électrolyte le tétrabutylammonium hexafluorophosphate ($n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$). Tous les monomères présentent un caractère réversible. La chaîne alkyle entre l'unité ferrocène dans le monomère influence le potentiel $E_{1/2}$ (Tableau I-2).⁵⁰ Lorsque les groupements alkyles donneurs d'électrons sont adjacents à l'unité ferrocène, on observe un changement du potentiel vers des valeurs négatives (Figure I-4). Cela est dû à un effet de stabilisation qu'a le groupement donneur d'électrons sur sa forme réduite. Par contre, les groupements attracteurs d'électrons tels que les carbonyles conduisent à un déplacement du potentiel $E_{1/2}$ vers des valeurs plus élevées car la forme réduite du ferrocène est moins favorisée. On observe aussi bien pour le monomère FMA, un décalage du potentiel $E_{1/2}$ vers des valeurs négatives par rapport aux monomères contenant un groupement carbonyle en alpha.

Tableau I-2. Propriétés électrochimiques des monomères FM(MA) et FCX(M)A.⁴²

Potentiel	FMA	FCEA	FCBA	FCOA	FCMEA
E_{ox} (V)	0,42	0,58	0,54	0,5	0,58
E_{red} (V)	0,6	0,76	0,82	0,83	0,79
$E_{1/2}$ (V)	0,51	0,67	0,68	0,67	0,69

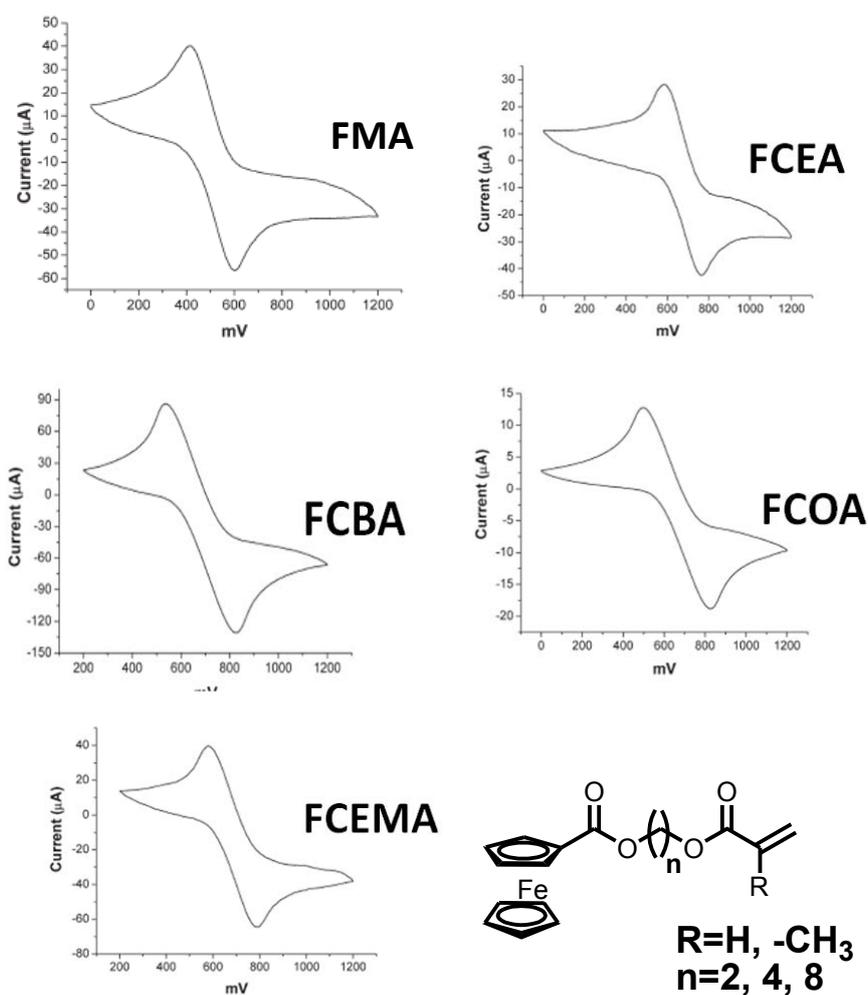


Figure I-4. Électrochimie des monomères FMA, FCEA, FCBA, FCOA et FCEMA.⁴²

Tous ces monomères présentent un groupement polymérisable de type (méth)acrylate ou (méth)acrylamide greffé sur le motif ferrocène par l'intermédiaire d'un bras espaceur. Dans le cas des monomères obtenus par fonctionnalisation de l'acide ferrocène carboxylique (FCx(M)A), les effets inductifs et mésomères électro-attracteurs agissant directement sur le motif ferrocène conduisent à un potentiel rédox élevé (de l'ordre de 0,5-0,6 V) pour une application en milieu aqueux. Les monomères à espaceurs hydrocarbonés (F(M)MA et Fa(M)A) sont quant à eux moins hydrophiles. Leur manque d'hydrophilie peut limiter leur électro-activité en milieu aqueux.

Dans ces conditions, nous avons décidé de synthétiser de nouveaux monomères (méth)acryliques à base de ferrocène avec un espaceur de type alcoxyalkyle de différentes longueurs de chaîne alkyle entre le motif polymérisable et le groupe ferrocényle (Schéma I-10).

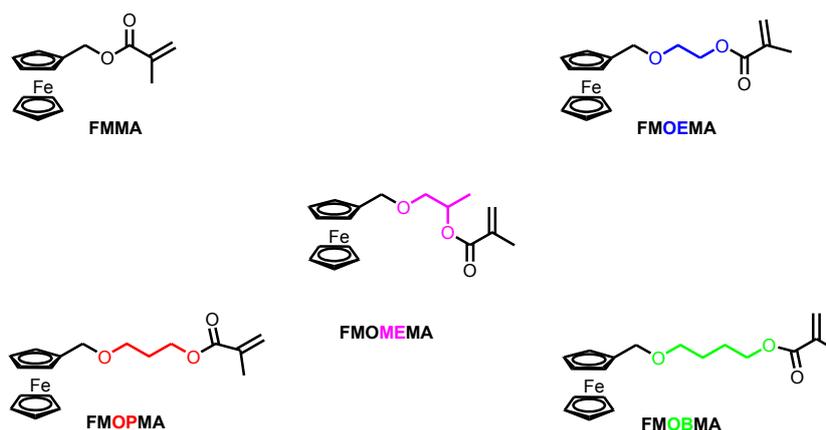


Schéma I-10. Monomères méthacrylique à base de ferrocène.

Ainsi, les polymères obtenus devraient avoir une hydrophilie suffisante pour obtenir une électro-activité en milieu aqueux. De plus, l'effet inductif électro-attracteur de l'atome d'oxygène proche du ferrocène est limité par la présence d'un groupement méthylène, ce qui devrait conduire à un potentiel rédox compatible avec le milieu aqueux. Enfin, l'augmentation de la longueur de la chaîne d'un groupe latéral conduit à une augmentation de flexibilité de cette dernière et permet ainsi de diminuer l'effet d'encombrement stérique du ferrocène sur la mobilité des chaînes polymères. Par ailleurs, nous avons opté pour des dérivés méthacrylates et non acrylates. Hardy *et al.*⁴² ont montré que des taux de conversion plus élevés sont obtenus pour la polymérisation des monomères acryliques à base de ferrocène par rapport aux monomères méthacryliques comportant la même longueur de chaîne latérale.

Il est à noter qu'au cours de la troisième année de thèse, un des nouveaux monomères (FMOEMA) présent sur le Schéma I-10 a été rapporté dans la littérature avec une voie de synthèse comportant moins d'étapes que celle décrite dans nos travaux.⁵¹ Cette nouvelle voie de synthèse Schéma I-11, permettra d'avoir accès aux monomères méthacrylates et acrylates en grande quantité.

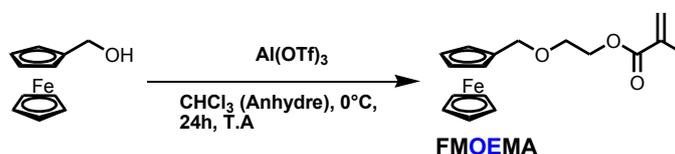


Schéma I-11. Synthèse du monomère FMOEMA.

3. SYNTHÈSE DE POLYMÈRES À BASE DE FERROCÈNE

Les premiers polymères synthétisés n'étaient constitués que de carbone, hydrogène, azote, oxygène, soufre, chlore, brome et occasionnellement de phosphore. Les premières études de Rochow dans les

années 1940 sur le polysiloxane⁵², suivi par le développement rapide de polysiloxanes par l'industrie dans les années 1960, élargissent cette liste d'éléments au silicium. De grands efforts ont été développés dans les années 1940, 1950 et 1960 afin d'introduire des métaux dans l'unité de répétition des chaînes polymères grâce à l'utilisation de la chimie de coordination.⁵³ L'armée américaine s'est consacrée durant la seconde guerre mondiale à la découverte de polymères thermostables en s'intéressant à des réactions de chélation par des métaux, mais l'utilisation de ces matériaux n'a pas émergé. Ces matériaux étaient difficilement caractérisables et l'insolubilité de ces composés restreignait leur domaine d'application. Depuis le milieu des années 1950, les polymères de coordination métallique sont devenus accessibles et disponibles.^{54,55} Cette découverte historique du ferrocène par Kealy et Pauson en 1951 marque le début des composés organométalliques.³¹ Cette découverte est suivie rapidement par la compréhension de la structure du ferrocène ainsi que sa réactivité par Wilkinson, Rosenblum, Whiting et Woodward.^{32,56} Cette découverte a été célébrée en 2001 dans le journal *Chemical and Engineering News*.⁵⁷ La première polymérisation des composés organométalliques a été rapportée par Arimoto et Haven chez Dupont Co en 1955.⁵⁸ Il s'agit en effet de l'homopolymérisation radicalaire du vinylferrocène en utilisant l'azo(bisobutyronitrile) (AIBN) comme amorceur. Ce n'est que dans les années 60 que les polymères organométalliques se montrent très attractifs.⁵⁹ Aux Etats-Unis, les premiers travaux du groupe de recherche de Pittman sont marqués par la possible polymérisation par addition du vinylferrocène alors que les travaux de Carraher ont permis de synthétiser des homopolymères de vinylferrocène par une autre méthode. A la fin des années 60 et au début des années 70, des progrès colossaux sont réalisés dans les deux laboratoires sur les techniques d'analyse de ces nouveaux composés. Après ces premières études de polymérisation, la deuxième étape s'est portée sur une plus large variété de polymères contenant du fer dans leur structure. Bien que, sans aucune formation dans le domaine des polymères, Pittman plonge dans ce domaine et poursuit ses efforts à son arrivée à l'université d'Alabama en 1967. Son groupe entreprend la synthèse de nouveaux monomères, le développement et la caractérisation de polymères organométalliques, et enfin la compréhension des mécanismes de polymérisation par addition d'un monomère organométallique. Depuis ce jour, Arimoto et Haven ont rapporté aussi bien l'homopolymérisation du vinylferrocène que sa copolymérisation avec une variété de comonomères organiques tels que le styrène, l'acrylate de méthyle, l'anhydride maléique, l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, la *N*-vinylpyrrolidone et l'acétate de vinyle.^{60,61,62,63,64} De nombreux travaux ont été entrepris durant ces trente dernières années dans le domaine des polymères organométalliques pour différentes applications telles que : la détection et la catalyse.^{65,66,67,68,69,70,71,72} L'incorporation des centres métalliques à l'intérieur de macromolécules a permis le développement de nouveaux matériaux combinant des propriétés catalytiques,

magnétiques, ou électroniques. Les récentes avancées dans le domaine de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible⁷³ ont rendu possible la synthèse des polymères avec des architectures contrôlées, des masses molaires ciblées et des indices de polymolécularité (\bar{M}_w/\bar{M}_n) faibles dans des conditions douces. Les métallopolyères peuvent être classés selon la nature du centre métallique ou sa position dans la macromolécule. Les métallopolyères les plus étudiés sont ceux où le centre métallique est inclus dans un polymère à chaîne linéaire. En général, il existe deux grandes classes de polymères à chaînes linéaires contenant des métaux : les métallocènes à chaîne principale (classe I) dans lequel le centre métallique est incorporé comme partie intégrale du squelette du polymère et les métallocènes à chaîne latérale (classe II) dans lequel le centre métallique est incorporé comme groupement pendent (Schéma I-12). On observe aussi des métallopolyères de classe III et IV.⁷⁴

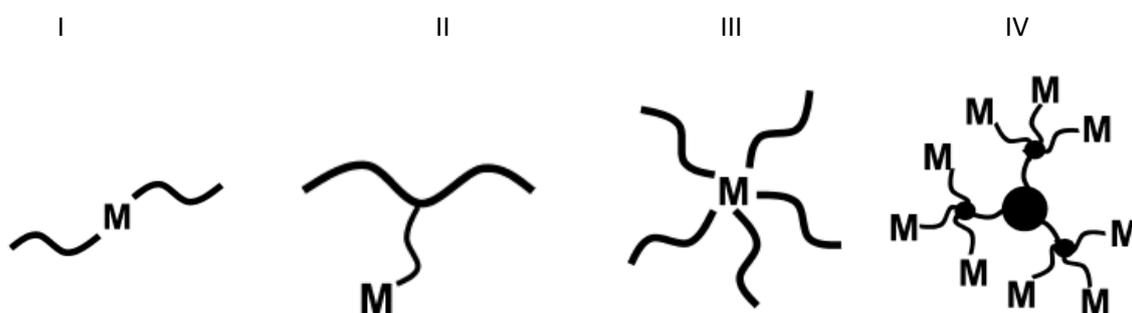


Schéma I-12. Classe des métallopolyères.⁷⁴

Durant des décennies, il était difficile de préparer des polymères de hautes masses molaires. La majorité des polymères préparés durant le milieu du 20^{ème} siècle était principalement de faibles masses molaires, insolubles dans des solvants et incapables d'être analysés par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). La plupart des études antérieures réalisées dans les années 1960 et 1970 étaient basées sur la préparation des polymères ferrocéniques à chaîne latérale à partir de monomères comportant un groupe polymérisable de type vinyle, acrylate et méthacrylate, dont la synthèse était facilement réalisable. Cependant, les méthodes de polymérisation radicalaire classique, cationique et anionique permettaient d'avoir accès à des polymères de faibles masses molaires avec un indice de polymolécularité élevé pour la polymérisation radicalaire classique.^{75,76,77} Plusieurs études ont émergées en 1980 détaillant la polymérisation radicalaire du vinylferrocène.^{78,79,80,81} Des films de polymères avec une épaisseur contrôlable ont été préparés sur une électrode de surface et les propriétés de propagations électroniques ont permis de mieux comprendre le transport de charges dans des films de polymères rédox actifs. Depuis les années 1990, Manners et ses collègues préparent des polymères contenant du ferrocène dans la chaîne principale avec une masse molaire

Tableau I-3. Homopolymérisation du vinylferrocène par voie radicalaire classique.⁶⁰

Conditions opératoires				Rendement	M _n	M _w	Ref.
AIBN	Temp. (°C)	Temps (h)	Solvant	%	g/mol	g/mol	
0,60-1,15 (wt%)	70-120	95-143	Benzène	28-73	5600-11400	9200-19000	⁶⁰
0,738-4 mol/L	60-80	4-20	Benzène	25-71	4530-28000	5240-382000	⁹⁵

Tableau I-4. Homopolymérisation du vinylferrocène par voie anionique⁹⁶.

Conditions opératoires				Rendement	M _n	M _w	Ref.
[<i>n</i> -BuLi] mol/L	Temp. (°C)	Temps (h)	Solvant	%	g/mol	g/mol	
0,015	0 à -70°C	4-78	THF	0,83-18,47	375-6450	430-7546	⁹⁶
0,009	0 à -70°C	4-78	THF	3,25-17,47	1900-9780	2050-12420	⁹⁶

Les études cinétiques ont montré qu'il se produit une réaction de terminaison du premier ordre plutôt qu'une réaction de terminaison bimoléculaire du second ordre lors de la polymérisation radicalaire classique.^{97,98} Les distributions larges en masses molaires obtenues dans les travaux présentés dans le Tableau I-3 mettent en évidence que le centre rédox adjacent à la double liaison active arrête la croissance du radical durant l'étape de propagation par un transfert électronique entre le centre métallique et le bout de chaîne actif (**Schéma I-14**).⁹⁹

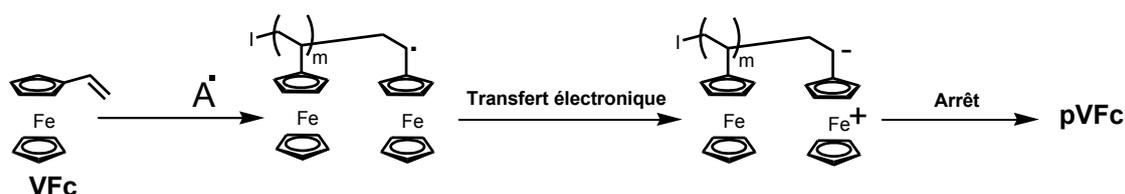


Schéma I-14. Transfert électronique rencontré dans la polymérisation radicalaire du monomère vinylferrocène.

Les études menées sur la polymérisation anionique du VFc ont permis d'obtenir des polymères de plus faibles valeurs de Đ (1,13-1,17)⁹⁶. Vingt ans après la première polymérisation du vinylferrocène par voie anionique, Nuyken et ses collègues montre une étude dans laquelle, le solvant, l'amorceur et la température ont été optimisés dans le but d'obtenir les meilleures conditions de

polymérisation.⁹⁶ Divers copolymères diblocs ont été alors préparés par ajout du styrène, du méthacrylate de méthyle ou du sulfure de propylène lors de la conversion complète du vinylferrocène (Schéma I-15).

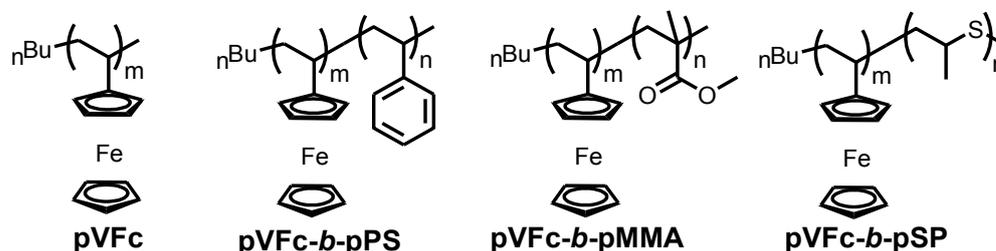


Schéma I-15. Structures chimiques de copolymères diblocs à base de vinylferrocène préparés par polymérisation anionique.¹⁰⁰

Tableau I-5. Copolymères à blocs par le procédé anionique du vinylferrocène (Monomère A) dans le THF en utilisant le n-BuLi comme amorceur ; T=-25°C, [VFc]=0,173 mol/L, [n-BuLi]=0,015 mol/L, [Monomère B]=2 mol/L⁹⁶.

Monomère A	Monomère B	Temp. °C	Temps min	M _n ^a g/mol	M _w ^b g/mol	Đ
VFc	Styrène	-70	30	30000	33900	1,13
VFc	MMA	-70	30	25500	29800	1,17
VFc	Sulfure de propylène	0	15	11900	13100	1,11

a-après addition du second monomère

b-détermination par SEC

Dix ans plus tard, Balsara et *al.* montrent que la polymérisation du vinylferrocène par extension de chaîne permet la synthèse d'un copolymère dibloc à partir de l'isoprène, avec 77% d'addition 1,4.^{101,102} Le bloc à base de ferrocène présente une masse molaire de 3300 g/mol avec un Đ de 1,02. L'extension de chaîne avec l'isoprène a permis d'obtenir un copolymère dibloc d'une masse molaire de 12000 g/mol et avec un Đ de 1,11 sans trace de monomère résiduel. Le ferrocène a ensuite été oxydé en présence de triflate d'argent pour conduire au copolymère contenant 90% de triflate de ferrocénium. Le copolymère dibloc oxydé, puis pressé dans les disques a été exposé à un faisceau d'électrons pour réticuler le bloc de polyisoprène. La microscopie électronique en transmission (MET) a mis en évidence une morphologie lamellaire du copolymère ainsi formé. Le film auto-assemblé et réticulé a été réalisé pour servir en tant que catalyseur hétérogène actif pour des réactions d'addition de Michael entre l'éthyl-2-oxycyclopentane carboxylate et la méthylvinylcétone. Bien que Nuyken et ses collègues montrent que le monomère vinylferrocène peut être polymérisé de façon

contrôlée par voie anionique, cette méthode est limitée à la synthèse de polymères organométalliques de faibles masses molaires (3000 à 5000 g/mol) tout en présentant un \bar{D} inférieur à 1,1.⁹⁶ Gallei, Rehahn et leurs collaborateurs ont étudié la cause de l'obtention de faibles masses molaires.¹⁰³ Partant des conditions établies par Nuyken et al, ils ont montré que lorsque la masse molaire est inférieure à 5000 g/mol, et avec une conversion quantitative en monomère, des valeurs de \bar{D} inférieures à 1,1 sont obtenues. Lorsque des polymères de masses molaires comprises entre 5000 et 10000 g/mol sont ciblés, seulement 95% de conversion en monomère est atteint pour un \bar{D} de 1,12. Cependant, quand la masse molaire est supérieure à 10000 g/mol, seulement 90% de conversion en monomère sont atteints et \bar{D} augmente pour atteindre une valeur de 1,5. Ainsi, les espèces actives qui se propagent deviennent moins mobiles avec une conversion élevée du monomère, ce qui entraîne une désactivation de l'extrémité de la chaîne (sommeil) du polymère après 90% de conversion en monomère. La formation d'une masse insoluble dans le ballon de polymérisation est également observée. A partir de ces observations, ils ont émis l'hypothèse selon laquelle, au cours de la polymérisation, le polymère forme progressivement des agrégats qui écrantent les centres actifs anioniques des chaînes de polymères en croissance. Ceci pourrait expliquer la perte de réactivité durant la polymérisation aussi bien que la formation de solides insolubles dans le ballon de polymérisation. Des copolymères diblocs ont été toutefois préparés avec une masse molaire en bloc ferrocène (en tant que premier bloc) de 1500 à 24000 g/mol et une masse molaire du second bloc variant de 7000 à 113000 g/mol (\bar{D} inférieurs à 1,1) (**Schéma I-16**).

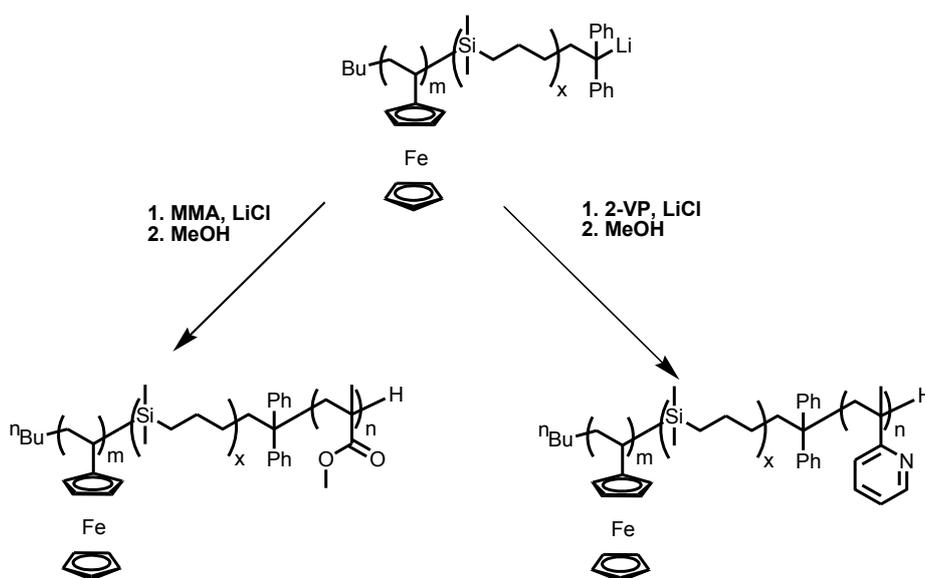


Schéma I-16. Exemples de copolymères diblocs préparés par polymérisation anionique.¹⁰⁰

Différents copolymères statistiques à base de vinylferrocène ont aussi été synthétisés (**Tableau I-6**).^{51,60,94}

Tableau I-6. Copolymérisation du VFc à 70°C dans du dioxane avec des composés à base de *N*-alkylacrylamide¹⁰⁴ en utilisant AIBN (2 %_{mass} des monomères).

Copolymère	Monomère A mmol	Monomère B mmol	Rendement %	Temps (h)	M _w ^b x10 ⁻⁴ (g/mol)	Đ
Poly(NEA-co-VFc)	VFc	<i>N</i> -éthylacrylamide				
(100:0)	0,0	20,2	99,1	24	66,0	5,79
(99:1)	0,204	20,2	98,4	24	29,5	1,97
(97:3)	1,14	36,6	98,2	24	12,5	1,71
Poly(DEA-co-VFc)	VFc	<i>N,N</i> -Diéthylacrylamide				
(100:0)	0,0	10,0	59,1	24	15,8	2,94
(99:1)	0,1	9,9	82,5	24	10,8	1,67
(97:3)	0,3	9,7	68,2	24	7,5	1,91

Afin d'éviter le transfert électronique observé dans la polymérisation radicalaire du vinylferrocène, Pittman et ses collègues ont synthétisé des monomères acryliques (FMA) et méthacrylique (FMMA), avec un groupement méthylène ponté entre l'unité ferrocène et la fonction polymérisable (méth)acrylate (**Schéma I-17**).^{61,62}

3.2. Polymères à base de (méth)acrylates de ferrocène (FMA et FMMA)

3.2.1. La polymérisation anionique du FMA et FMMA

Pittman et al. ont élargi leur étude sur les monomères (FMA) et (FMMA), en plus du monomère (VFc), en utilisant la polymérisation anionique (**Schéma I-17**). Ces auteurs ont mis en évidence que le monomère (VFc) ne polymérise pas par voie anionique⁹⁹, dû à l'instabilité du carbanion en alpha qui fait que l'addition d'un nouveau monomère sur l'anion de l'unité vinylique n'est pas favorable (**Schéma I-17**). Le monomère (FMA), qui contient un méthylène entre le ferrocène et l'acrylate, réticule fortement.⁷⁷ Pittman explique cela par l'abstraction de l'hydrogène en alpha qui crée un point de branchement conduisant à un réseau réticulé. Le monomère (FMMA) est, quant à lui, facilement polymérisable pour préparer le polymère pFMMA en utilisant des amorceurs anioniques tels que : n-BuLi, Na⁺Napht⁻, K⁺Napht⁻, EtMgBr, PhMgBr, and LiAlH₄.⁷⁵ Bien que la masse molaire augmente avec une augmentation du rapport entre le monomère et l'amorceur, on obtient des

polymères avec des valeurs de \bar{D} comprises entre 2 et 8. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant LiAlH_4 comme amorceur dans le THF à -78°C avec l'obtention d'un \bar{D} de 2-3.

Il est à noter que le carbanion obtenu dans le cas du VFc se forme mais, il n'y a pas de polymérisation car l'espèce est trop stable.

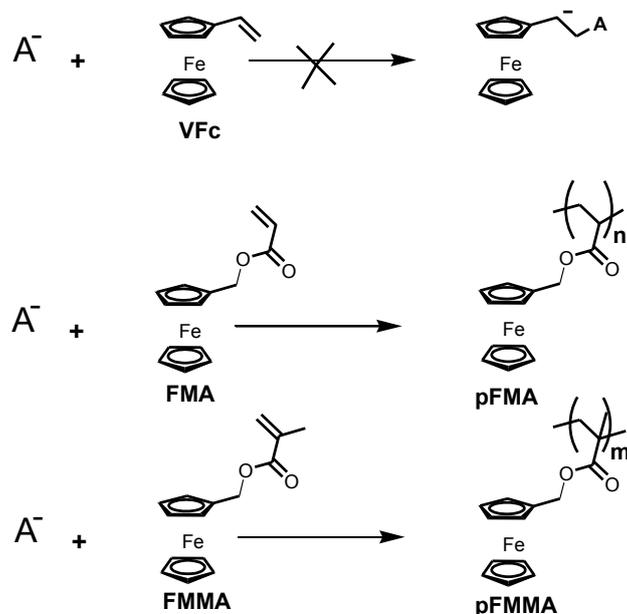


Schéma I-17. Mécanisme de polymérisation anionique VFc, FMA et FMMA.

3.2.2. La polymérisation radicalaire classique du FMMA et FMA

La polymérisation radicalaire du FMA a permis de préparer des homopolymères ayant des masses molaires comprises entre 5660 à 20130 g/mol alors que celle du FMMA a permis, quant à elle, de préparer des homopolymères ayant des masses molaires comprises entre 6110 et 35500 g/mol.⁶² Ces résultats indiquent, dans le même temps, que le processus de transfert électronique interne peut être inhibé en séparant le ferrocène du site de polymérisation.

3.2.3. La polymérisation radicalaire contrôlée de (méth)acrylates à base de ferrocène

Le terme de polymérisation vivante ou contrôlée a été évoqué pour la première fois par Szwarc.¹⁰⁵ Elle est basée sur un processus de croissance des chaînes sans réaction de transfert irréversible. Elle a été nommée plus récemment polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR).⁷³ Cette méthode permet de contrôler les groupements terminaux et permet la synthèse de copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères.^{106,107,108,109}

Il est possible de définir une polymérisation radicalaire comme étant contrôlée dès lors que des réactions secondaires, qui peuvent se produire, restent dans une gamme raisonnable qui ne perturbe pas la structure de la chaîne en croissance. D'une manière expérimentale, pour évaluer si un tel système est contrôlé, il convient de suivre la cinétique de polymérisation et l'évolution de \bar{M}_n au cours du temps.

Il existe plusieurs types de PRDR à savoir : la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP), la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP), la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode (ITRP) et la polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) qui sera largement abordée dans notre étude.

Des travaux récents ont porté sur la préparation de polymères à chaîne latérale contenant des métallocènes de façon contrôlée.⁴² Bien que la polymérisation par les nitroxydes (NMP) ne montre qu'un article traitant de la polymérisation d'un monomère à base de ferrocène¹¹⁰, le procédé ATRP (atom transfer polymerization) a été plus largement utilisé pour préparer des homopolymères contenant du ferrocène, des copolymères diblocs et des copolymères greffés. Le procédé RAFT (reversible addition-fragmentation transfer polymerization) est toutefois moins utilisé que le procédé ATRP.

3.2.3.1. Synthèse de polymères par le procédé ATRP

En 2005, des surfaces ont été utilisées comme amorceur pour greffer des chaînes polymères à base de FMMA sur du quartz et de l'ITO (Indium Titanium Oxide) par le procédé SI-ATRP (surface-initiated ATRP).¹¹¹ Le polymère résultant a pu être synthétisé de façon contrôlée avec un \bar{M}_n inférieur à 1,3 avec le système catalytique Cu(I)Br/spartéine dans de l'anisole anhydre. En faisant varier le ratio en monomère et le temps de polymérisation, la masse molaire des chaînes polymères et l'épaisseur du film obtenu ont pu être adaptées. Les films de polymère avec une masse molaire variant de 25100 à 115400 g/mol ont été préparés en SI-ATRP. En outre, il en ressort que les films sont électrochimiquement actifs et présentent des signaux rédox entièrement réversibles. Ceci montre donc que l'électrolyte peut pénétrer complètement dans le film de métallopolymère. Dans une étude antérieure, des copolymères diblocs à base de méthacrylate de ferrocénylcarboxyéthyle (FCEMA) ont également été greffés sur ITO (**Figure I-5**).¹¹² Les études électrochimiques menées sur ces surfaces greffées ont montré lorsque le bloc contenant du ferrocène est adjacent à l'électrode et que le bloc de pMMA est à l'extérieur, des potentiels de demi-vague de forme nette et réversible sont obtenus par voltampérométrie cyclique (VC). Par ailleurs, lorsque le bloc de pMMA est situé entre l'électrode

et le bloc contenant le ferrocène, les pics anodique et cathodique sont séparés de façon significative. Ceci montre donc que le bloc de pMMA empêche la communication entre les unités ferrocène et l'électrode ITO (4600 g/mol) et joue le rôle d'isolant. Cette étude révèle que la séquence des blocs joue un rôle important dans l'électrochimie des couches rédox actives. Feng et al. ont également utilisé le monomère FCEMA pour préparer des polymères amphiphiles sous forme de brosse.^{113,114}

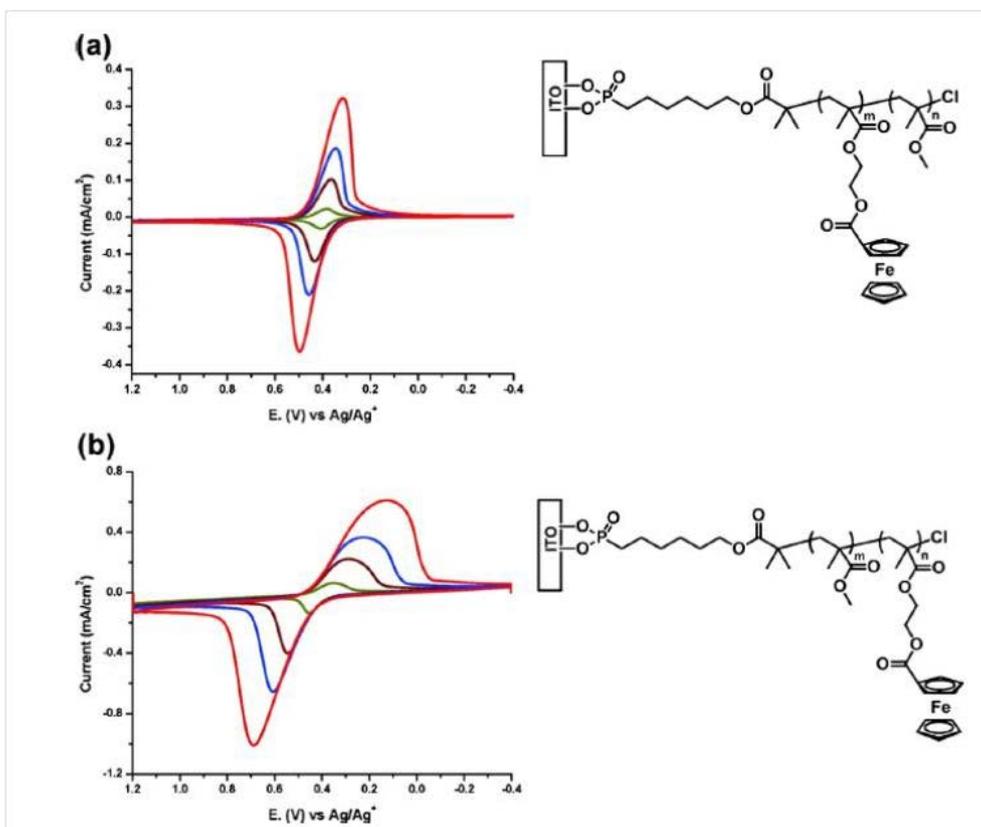


Figure I-5. Voltampérométrie cyclique de copolymères diblocs greffés sur ITO¹¹² par SI-ATRP à partir de méthacrylate de ferrocénylcarboxyéthyle (FCEMA).

Gallei et al.¹¹⁵ ont récemment polymérisé le FCEMA sur des surfaces de nanoparticules de poly(styrène) réticulées par SI-ATRP (Schéma I-18).

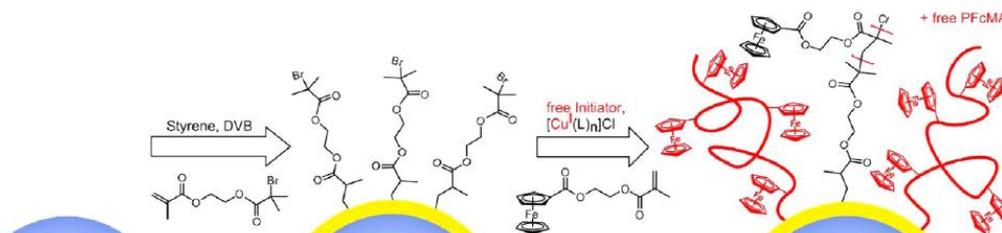
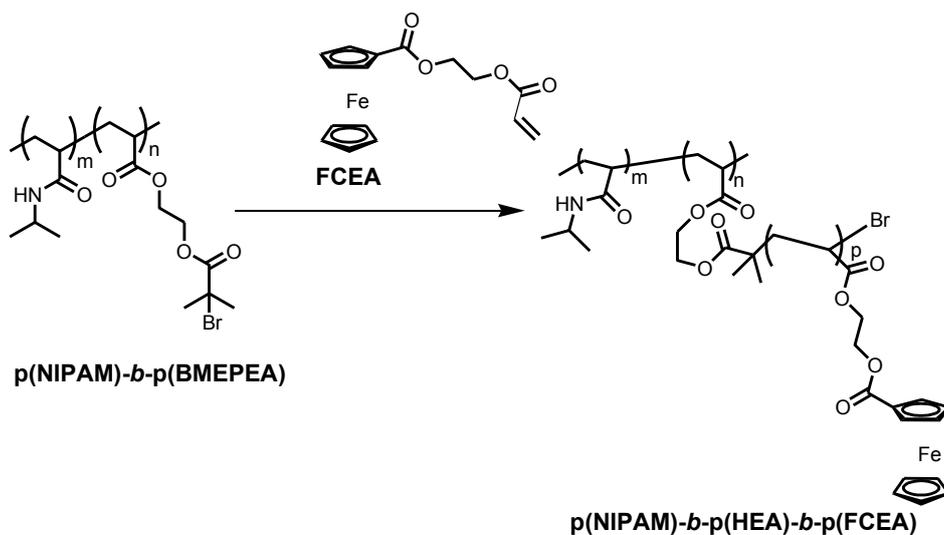


Schéma I-18. Polymérisation du FCEMA sur des surfaces de nanoparticules de poly(styrène) réticulé.¹¹⁶

Lorsqu'ils utilisent un système catalytique à base de Cu(I)Cl/dNBpy, un arrêt du processus de polymérisation est observé à 31% de conversion en monomère. De même, lorsque le ligand est remplacé par le PMDETA (Cu(I)Cl/PMDETA, 1 équivalent), une conversion maximale de 50% est obtenue. Cependant, lorsqu'un excès de complexe Cu(I)Cl/PMDETA (5 équivalents) est utilisé, des taux de conversion de 91% sont obtenus et un homopolymère de masse molaire 13000 g/mol et \bar{D} égale à 1,27 est formé. Les études réalisées en VC, TEM, et par diffusion de la lumière dynamique (DDL) montrent que la taille de l'écorce polymère des nanoparticules de poly(styrène) double après oxydation du fer en ion ferrocène en phase organique causé par un gonflement du matériau.

La polymérisation radicalaire contrôlée SET-LRP (single electron transfer living radical polymerization) a été utilisée également pour préparer des copolymères diblocs à base de *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) et de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA). Les groupements hydroxyles latéraux du second bloc sont alors transformés en macro-amorceur par réaction avec le α -bromure de bromoisobutyryle en utilisant le complexe Cu(I)Br/PMDETA dans le DMF pour conduire à un copolymère dibloc à base de ferrocène (**Schéma I-19**).



Hardy et al. ont également obtenu un homopolymère pFMA (51% de conversion, $M_n = 14000$ g/mol, $\bar{D} = 1,7$) par ATRP.⁴² Tang et al.⁴⁹ ont également utilisé le procédé ATRP pour polymériser des méthacrylates et acrylates de ferrocène dont la longueur de la chaîne entre l'unité ferrocène et la fonction polymérisable est différente (**Schéma I-20**).

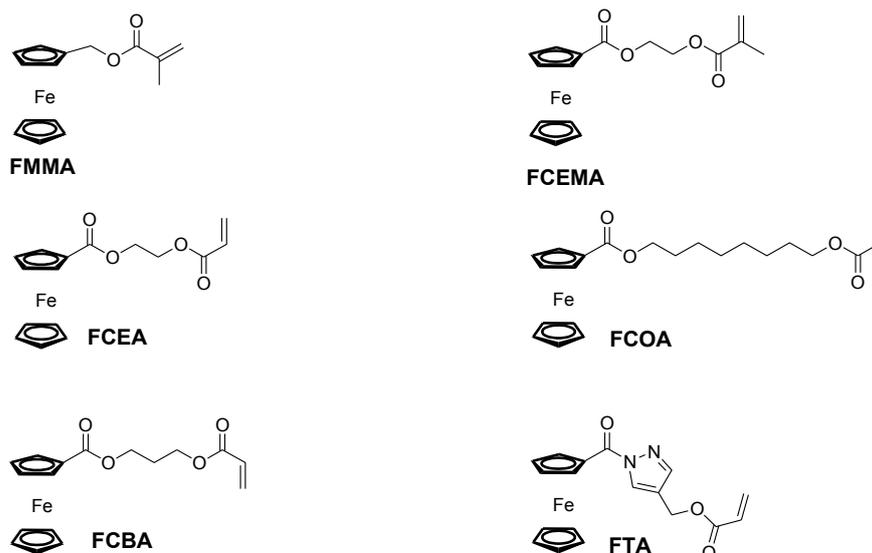


Schéma I-20. Monomères acryliques et méthacryliques.

Des homopolymères de faibles \bar{D} (inférieurs à 1,8) ont été obtenus en utilisant un système catalytique constitué de Cu(I)Cl/pyridine sauf pour le monomère comportant le groupement triazole. Les auteurs ont mis en évidence une diminution de la vitesse de polymérisation lorsque la longueur de la chaîne entre le groupe méthacrylique et le groupe ferrocène augmente. De plus, les monomères méthacryliques polymérisent mieux que les monomères acryliques correspondants.

Hardy et al.⁴⁹ ont montré que, dans le cas des monomères de type (méth)acrylates de 1-ferrocénylalkyle, la longueur de la chaîne alkyle ralentissait la cinétique de polymérisation par encombrement stérique (**Schéma I-20**). Toutefois, les mêmes auteurs ont montré que les acrylates ayant une longue chaîne alkyle à partir de 4 atomes de carbone ($n=4$) ont la capacité de faire écran sur l'extrémité du radical de la chaîne du polymère en croissance, réduisant ainsi les réactions de terminaison bimoléculaires.^{117,118}

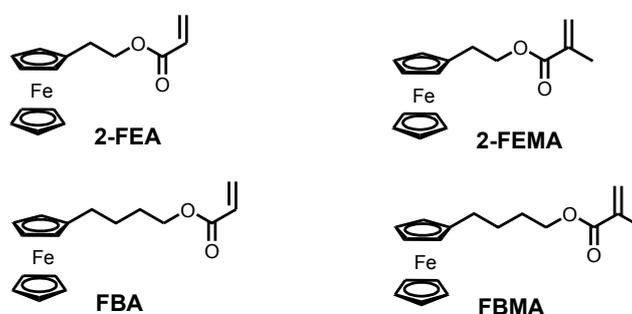


Schéma I-21. Structure des monomères 2-FEA, 2-FEMA, FBA et FBMA.

En comparaison des monomères 2-FEA et 2-FEMA^{46,119}, FBA et FMBA sont moins réactifs. Une des raisons proposée par Hardy⁴⁹ est une diminution du processus de polymérisation avec une augmentation de la chaîne alkyle. Ceci s'expliquerait par un effet de blindage de la longue chaîne alkyle.^{117,120} Apparemment, l'espaceur butylène affecte la vitesse de polymérisation de FBA et FMBA par deux effets opposés : tandis que la longueur de l'espaceur semble favorable à la propagation de chaîne par rapport aux réactions de terminaison, il s'oppose aussi par des contraintes stériques plus élevées.

Les travaux de Herfurth et al.¹²¹ montrent que l'unité ferrocène dans l'acrylate de 1-ferrocényléthyle (1-FEA, **Schéma I-22**) n'est pas responsable des difficultés rencontrées lors du processus de polymérisation.⁴⁶ Cependant, le groupement méthyle en α du monomère 1-FEA peut être activé par un radical conduisant à des réactions secondaires.

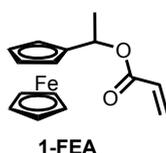


Schéma I-22. Structure du monomère 1-FEA.

Si l'atome d'hydrogène arraché conduit à une réaction de dismutation, un transfert d'électron de l'atome Fe(II) au radical carboné peut se produire. Ces mêmes résultats ont été observés dans le cadre du vinylferrocène.¹²² La perte des radicaux résultants provoque un ralentissement du processus de polymérisation.

Pour remédier à ce problème, différentes conditions ont été mises en œuvre. Une élévation de température associée à un amorceur approprié peut être un moyen pour avoir des conditions de polymérisation favorables. En outre, l'élévation de la température conduit à des énergies d'activations élevées qui favoriseraient la propagation.

Bien que pour un amorceur donné, le taux de décomposition augmente encore plus fortement et par conséquent, le taux de radicaux dans le système augmente, ceux-ci favoriseraient les réactions de terminaison bimoléculaires. C'est pourquoi, l'amorceur doit être adapté à la température. Dans l'étude réalisée par Herfurth¹²¹ pour le monomère 1-FEA, lorsque la quantité d'amorceur dépasse 1 %_{mol}, une quantité significative de monomères est convertie dans le cas de la polymérisation radicalaire classique. \bar{D} est supérieur à 2 à cause de réactions de transfert de chaîne qui sont en compétition avec les réactions de propagation. En plus, ce monomère est sensible à l'hydrolyse.¹²³

Afin d'augmenter la stabilité relative de ce monomère contre l'hydrolyse, la distance entre le ferrocène et la partie polymérisation a été augmentée d'où la synthèse du FBMA. L'incorporation de l'espaceur entre le ferrocène et la partie polymérisable améliore le processus de polymérisation.

La même étude réalisée par Herfurth et al.¹²¹ a montré que le FBA polymérise moins que son analogue sans ferrocène (acrylate de butyle, BA). La faible réactivité pourrait s'expliquer par une conformation compacte des chaînes à base de ferrocène dans de nombreux solvants organiques.

De plus, la faible réactivité associée aux faibles vitesses de polymérisation pour une série d'analogues d'acrylates de ferrocèncarboxyalkyle est attribuée à des contraintes stériques.⁴⁹

3.2.3.2. Synthèse de polymères par le procédé RAFT

Lu et ses collègues ont été les premiers à polymériser avec succès, le 2-formal-4-vinylphénylferrocèncarboxylate (FVPFC) par le procédé RAFT en 2007 (**Schéma I-23**).¹²⁴ L'étude cinétique a montré qu'en dessous d'une conversion de 60% en monomère, la polymérisation radicalaire est contrôlée, avec une relation linéaire entre la conversion et la masse molaire avec l'obtention d'un \bar{M}_w inférieur à 1,2. Cependant, lorsque la conversion est au-dessus de 60%, la polymérisation ralentit et \bar{M}_w augmente rapidement. Toutefois, la préparation du copolymère dibloc avec une extension de chaîne avec le styrène est réalisable sans présence de macro-agent de transfert résiduel et avec un \bar{M}_w de 1,32 pour le dibloc correspondant.¹²⁵

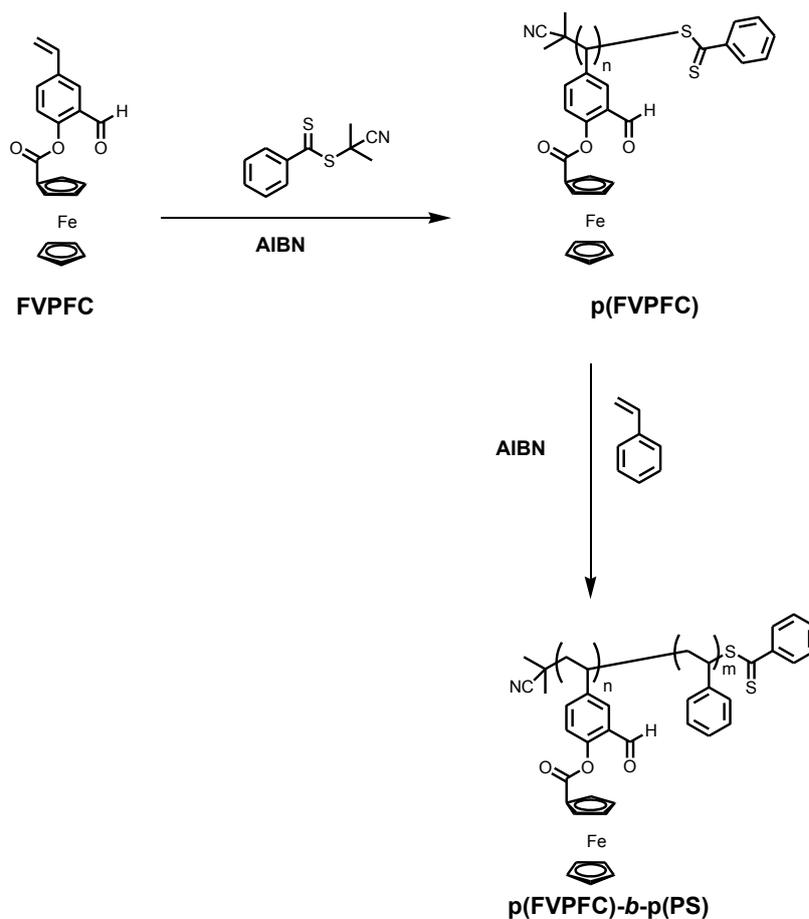


Schéma I-23: Synthèse d'un copolymère dibloc à base de 2-formal-4-vinylphénylferrocèncarboxylate (FVPFC) et de styrène par le procédé RAFT.¹²⁶

3.3. Caractéristiques électrochimiques des polymères de type FM(M)A et FCX(M)A

L'électrochimie des monomères FM(MA) et FCX(M)A (Schéma I-4) des homopolymères correspondant a été réalisée dans du dichlorométhane (DCM) en utilisant comme électrolyte le tétrabutylammonium hexafluorophosphate ($n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$). Tous les homopolymères présentent un caractère réversible avec une vague de réduction plus importante que la vague d'oxydation. Cela se manifeste par un phénomène d'adsorption caractéristique des composés à base de ferrocène. La chaîne alkyle entre l'unité ferrocène dans le polymère influence le potentiel $E_{1/2}$ (Tableau I-7).⁵⁰ Lorsque les groupements alkyles donneurs d'électrons sont adjacents à l'unité ferrocène, on observe un changement du potentiel vers des valeurs négatives. Cela est dû à un effet de stabilisation qu'a le groupement donneur d'électrons sur sa forme réduite. Par contre, les groupements attracteurs d'électrons tels que les carbonyles conduisent à un déplacement du potentiel $E_{1/2}$ vers des valeurs plus élevées car la forme réduite du ferrocène est moins favorisée. On observe pour l'homopolymère pFMA, un décalage du potentiel $E_{1/2}$ vers des valeurs négatives par rapport aux homopolymères

contenant un groupement carbonyle en alpha. Cependant, une similarité des potentiels $E_{1/2}$ est observée pour les homopolymères pFCBA et pFCOA. En outre, une similarité des potentiels $E_{1/2}$ est obtenu pour les homopolymères pFCEA et pFCEMA, ce qui montre que le groupement méthyle du pFCEMA a un impact minimal sur les propriétés électrochimiques.

Tableau I-7. Propriétés électrochimiques des monomères FM(MA) et FCX(M)A.⁴²

Potentiel	pFMA	pFCEA	pFCBA	pFCOA	pFCMEA
E_{ox} (V)	0,4	0,54	0,58	0,63	0,54
E_{red} (V)	0,5	0,67	0,73	0,72	0,64
$E_{1/2}$ (V)	0,45	0,61	0,66	0,68	0,6

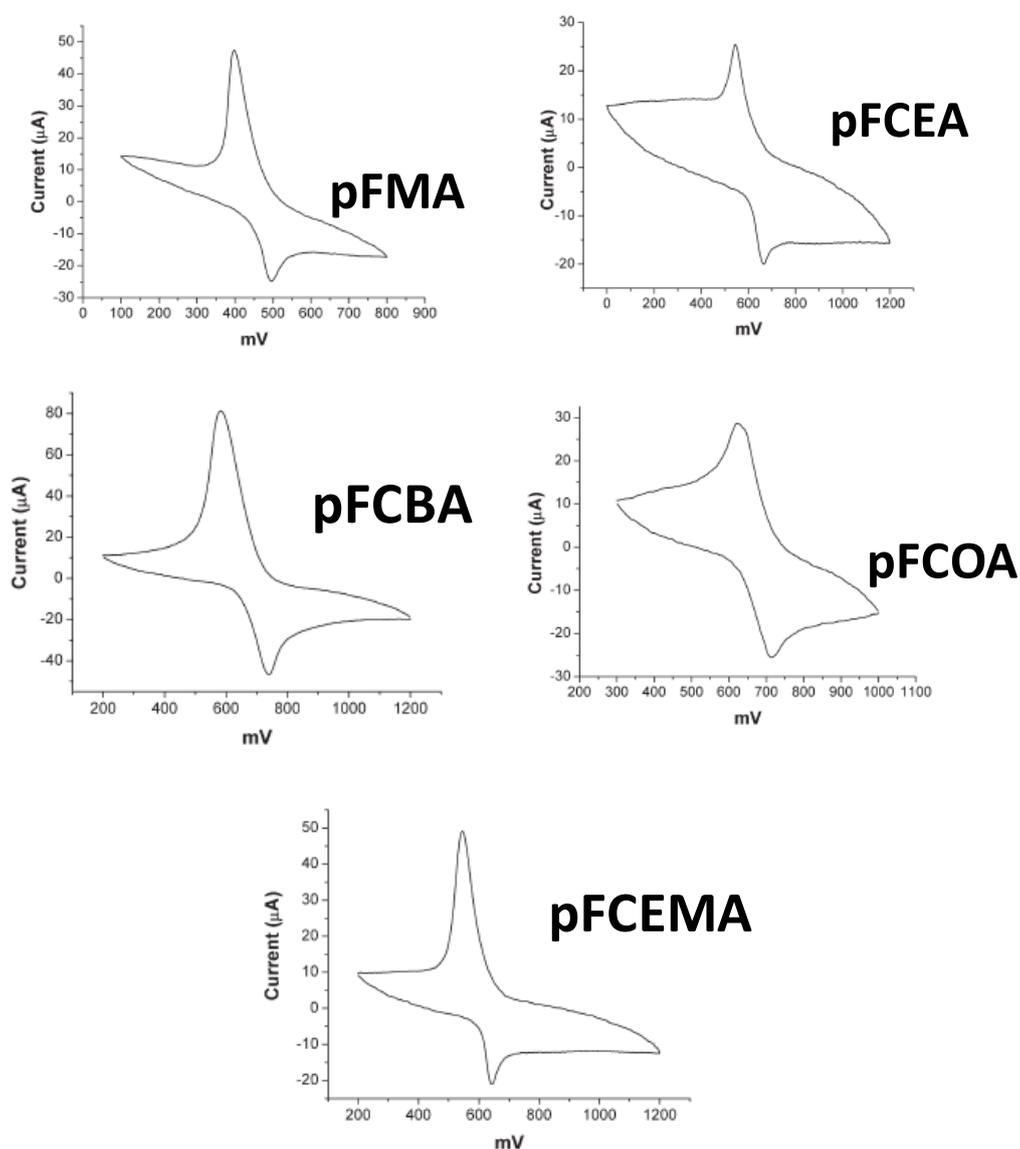


Figure I-6. Électrochimie des homopolymères pFMA, pFCEA, pFCBA, pFCOA et pFCEMA.⁴²

3.4. Propriétés thermiques des polymères

3.4.1. Température de transition vitreuse

Dans la littérature, les polymères (méth)acryliques à base de ferrocène présentent des températures de transition vitreuse (T_g) qui varient selon la longueur de la chaîne latérale et la présence d'un groupe méthyle sur la chaîne principale des unités méthacryliques (Schéma I-24, Figure I-7).

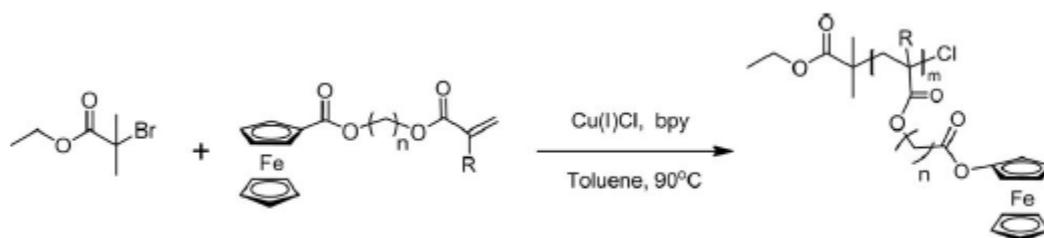


Schéma I-24. Structure chimique de polymères (méth)acryliques à base de ferrocène. pFCEA ($n=2$, $R=H$), pFCBA ($n=4$, $R=H$), pFCOA ($n=8$, $R=H$), pFCEMA ($n=2$, $R=-CH_3$).

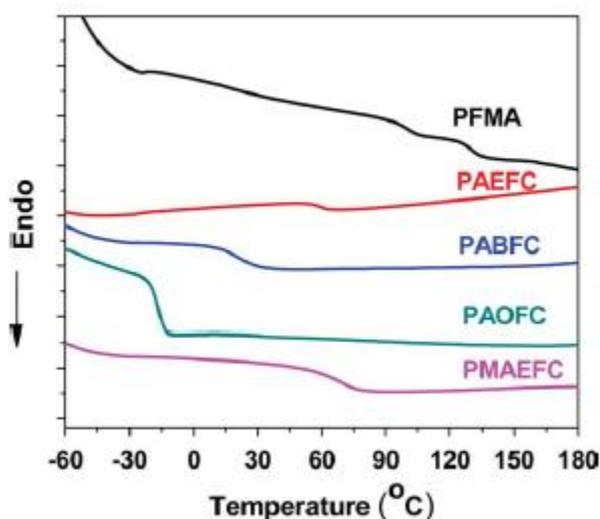


Figure I-7. Thermogrammes DSC des homopolymères à base de ferrocène (●) pFMA, (●) pFCEA, (●) pFCBA, (●) pFCOA et (●) pFCEMA.⁴²

Les propriétés thermiques de ces homopolymères ont une relation étroite avec la longueur de la chaîne. L'homopolymère pFCOA, avec une chaîne alkyle beaucoup plus longue que tous les autres homopolymères, présente une T_g de -20°C alors que le pFCBA et le pFCEA qui ont des chaînes alkyles plus courtes présentent des T_g de 20 et 60°C , respectivement. Il est à remarquer que deux T_g sont obtenues pour l'homopolymère pFMA (101°C et 132°C), mais non expliquées par les auteurs. En

outre, l'homopolymère méthacrylique pFCEMA, bien qu'ayant une même longueur de chaîne que l'homopolymère acrylique pFCEA, présente une T_g de 70°C, 10°C supérieure à celle du pFCEA. Cette légère augmentation de la T_g est due au groupement méthyle qui gêne « stériquement » la mobilité de la chaîne principale. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle, la longueur de la chaîne alkyle réduit la barrière de rotation des polymères (méth)acryliques et conduit, par conséquent, à une diminution de la valeur de la T_g . Le pFMMA et le pFMA présentent, quant à eux, les valeurs de T_g les plus élevées (**Tableau I-8** et **Tableau I-9**), et d'autant plus élevées que la masse molaire moyenne en nombre est grande.

L'effet de la masse molaire sur la valeur de T_g d'un homopolymère à base de ferrocène est vérifié si nous comparons les résultats obtenus pour le pFCMA par Hardy ($T_g=70^\circ\text{C}$, 5250 g/mol)⁴⁹ et Mazurowski et al.¹¹⁶ ($T_g=97^\circ\text{C}$, 130 Kg/mol).

Tableau I-8. Valeurs des températures de transition vitreuse d'homopolymères (méth)acryliques avec l'unité ferrocène, résultats issus de la littérature.⁴²

Polymères	T_g (°C)	M_n^a (g/mol)	M_n^b (g/mol)
pFCOA poly (8-(acryloyloxy)octyl ferrocenecarboxylate)	-20	23700	20700
pFCBA poly (4-(acryloyloxy)butyl ferrocenecarboxylate)	20	10500	24000
pFCEA poly (2-(acryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate)	60	4950	21100
pFMA poly(ferrocenemethyl acrylate)	101 et 132	6630	13800
pFCEMA Poly 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate	70	5250	21700

^aDéterminée par TD-SEC

^bCalculée par RMN ¹H

Tableau I-9. Température de transition vitreuse de polymère à base de ferrocène.⁶⁶

Polymères	T _g (°C)*
Poly(ferrocénylméthyl acrylate)	197-210
Poly(ferrocénylméthyl méthacrylate)	185-195
Poly(2-ferrocényléthyl acrylate)	157
Poly(2-ferrocényléthyl méthacrylate)	209

*M_n non connue est supposée égale à M_n[∞]

3.4.2. *Stabilité thermique*

Dans la littérature, peu d'études relatent la dégradation thermique des polymères à base de métallocène sous atmosphère inerte et sous air. Comme pour certains polymères, différents mécanismes sont impliqués dans le processus de dégradation thermique des polymères à base de ferrocène. Bien que leurs mécanismes ne soient pas détaillés dans la littérature, un regard sera porté sur certaines dégradations de polymères qui peuvent comporter des fonctions chimiques relativement proches de nos polymères afin d'en faire la comparaison.

3.4.2.1. Dégradation thermique des polymères à base de ferrocène

En 2011, Hardy et al.⁴² ont synthétisé des polymères à base de ferrocène par ATRP et ont étudié leur processus de dégradation. La stabilité thermique des homopolymères présentés montre qu'ils présentent au moins trois étapes de perte de masse lorsqu'ils sont chauffés sous atmosphère inerte (**Figure I-8**). Tous les homopolymères sont stables en-dessous de 220°C. Le point de départ de la perte de masse varie entre 220 et 300°C. Le squelette du polymère et le groupement latéral se décomposent lorsque le polymère est chauffé entre 450-480°C. Au-dessus de ces températures, une perte de masse est observée et est due principalement à la décomposition des deux cycles pentadiényles du ferrocène. Le pourcentage massique résiduel des homopolymères diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Une différence dans le processus de perte de masse de l'homopolymère pFMA est obtenue à cause de sa structure chimique qui est différente des autres homopolymères, qui contiennent une fonction carbonyle en alpha du ferrocène.

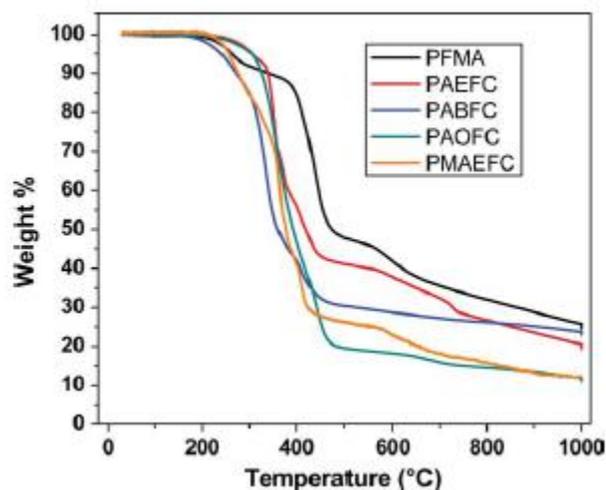


Figure I-8. Analyse thermogravimétrique (ATG) des homopolymères, sous atmosphère d'azote à une vitesse de 10°C/min dans la gamme de 40 à 1000°C.⁴²

Une étude réalisée par Klöninger et al.¹²⁷ présente la dégradation d'un copolymère dibloc à base d'un bloc poly(ferrocénysilane) et d'un bloc pMMA (pFS-*b*-pMMA) (Schéma I-25 et Figure I-9). Cette dernière révèle quatre étapes de perte de masse à 128, 275, 340 et 435°C, respectivement sous atmosphère inerte. Les auteurs montrent que la première étape est associée à une perte de solvant encore présent dans le matériau qui représente environ 4 à 7% en masse de l'échantillon. Une autre perte de masse est observée à 340°C correspondant à la dégradation du pMMA et à 435°C correspondante à celle du pFS. L'analyse révèle aussi la présence d'une dégradation à 275°C qui ne semble pas claire. L'hypothèse émise est qu'il pourrait avoir un effet coopératif des blocs permettant d'accélérer la dégradation.

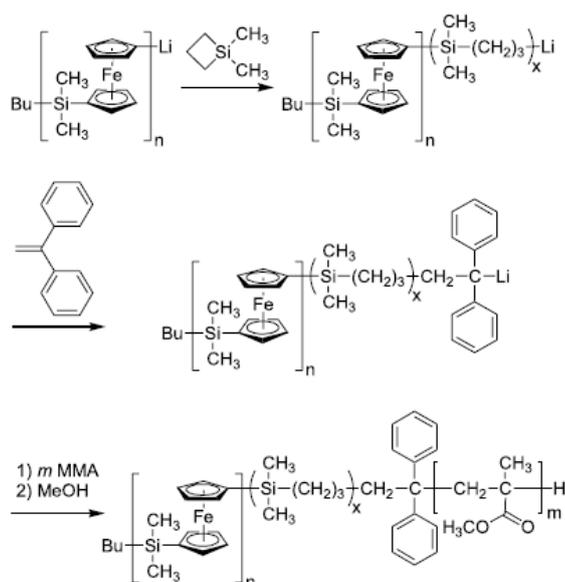


Schéma I-25. Synthèse d'un copolymère dibloc pFS-*b*-pMMA.¹²⁷

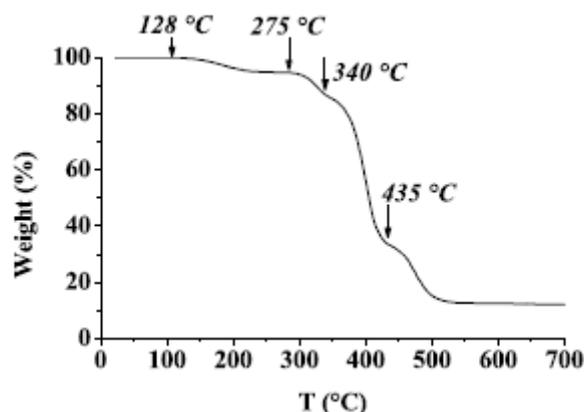


Figure I-9. ATG du copolymère dibloc pFS-*b*-pMMA sous atmosphère d'azote à une vitesse de 10°C/min.¹²⁷

Mazurowski et al. ont comparé la dégradation thermique de différents poly(2-(méthacryloyloxy)éthylferrocèncarboxylate) (pFCMA1, pFCMA2, pFCMA3) greffés par SI-ATRP sur des particules de polystyrène (PS) (**Schéma I-18**) à celle des homopolymères correspondants, sous air. Un mécanisme de dégradation des chaînes polymères greffées et non greffées similaire a été obtenu, avec des pourcentages de perte de masse pour les différentes étapes différents.

Pour l'homopolymère non greffé, un pourcentage résiduel de 20% est obtenu à partir de 445 °C alors qu'il est de 9% pour l'échantillon pFCMA1 (46,9 Kg/mol), de 11% pour pFCMA2 (69 Kg/mol) et de 5% pour pFCMA3 (59,2 Kg/mol), comme le montre la **Figure I-10**. Les auteurs ont attribué cette légère augmentation du pourcentage massique résiduel pour l'homopolymère non-greffé à la présence d'oxydes de fer résiduel. Cependant, dans les travaux d'Hardy⁴², une masse résiduelle de 15% est révélée pour le même homopolymère en fin de réaction bien qu'étant sous atmosphère d'azote.

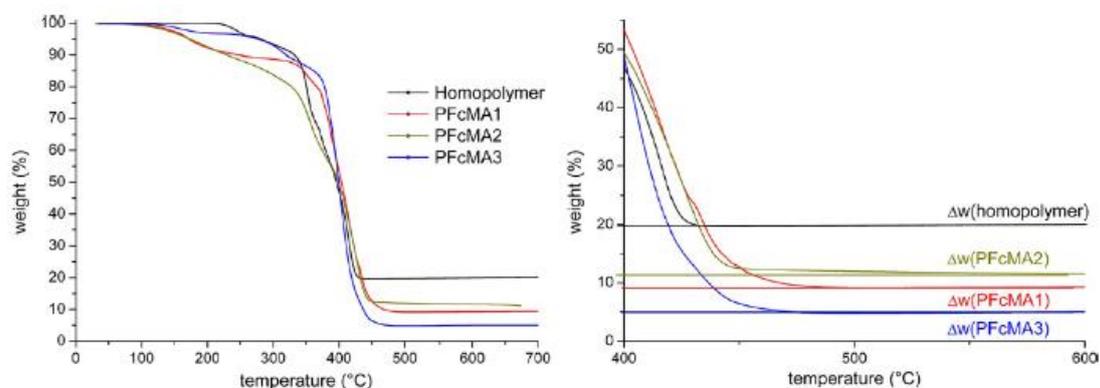


Figure I-10. Thermogrammes ATG de l'homopolymère PFCMA et des trois différents PFCMA greffés sur des particules de PS sous air.¹¹⁶

3.4.2.1. Dégradation thermique des polymères méthacryliques

Dans la littérature, la dégradation thermique des polymères méthacryliques peut suivre trois voies principales : la dépolymérisation, la scission aléatoire et l'élimination des groupements latéraux.

- La dépolymérisation est un mécanisme radicalaire dans lequel le polymère se dégrade en monomère ou co-monomère initial. Plusieurs homopolymères se dégradent selon ce mécanisme dont les poly(méthacrylate d'alkyle)s.¹²⁸ Le mécanisme par lequel les unités monomères sont éliminées est le mécanisme inverse de celui de la polymérisation et intervient sous les mêmes conditions (haute température) que le mécanisme de fragmentation statistique. Le nombre de molécules monomères libérés par étape de dépolymérisation est appelé « zip length ». La valeur estimée de « zip length » est d'environ 1000 pour le PMMA. Kashiwagi et al.¹²⁹ ont rapporté que sous azote, la valeur de « zip length » diminue de 2620 à 1340 avec une augmentation de la température associée au phénomène de 258°C à 324°C. Par contre, sous air, cette valeur augmente de 20 à 102 avec une augmentation de de température de 205°C à 251°C.
- La scission aléatoire concerne la formation d'un radical libre à certains points de la chaîne principale du polymère, produisant des oligomères avec une longueur de chaîne différente (**Figure I-11**). Le degré de polymérisation décroît sans formation de molécules de monomère libres. Certains fragments deviennent suffisamment courts pour s'évaporer sans décomposition ultérieure.

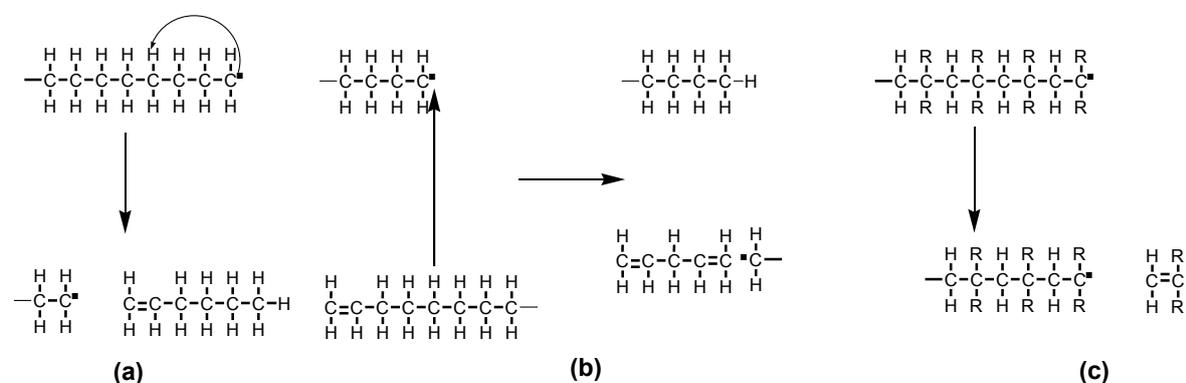


Figure I-11. Dégradation par scission aléatoire, (a) transfert d'un hydrogène intramolécule, (b) transfert d'un hydrogène intermolécule, (c) dépropagation ou dépolymérisation.

- L'élimination de groupes latéraux peut conduire à l'apparition de structures polyènes instables qui peuvent à leur tour former des structures aromatiques, des fragments de chaîne plus courts, et des résidus carbonés.

Les polymères synthétisés par polymérisation RAFT portent en général un groupement thiocarbonylthio en bout de chaîne. Ce dernier est lié à la chaîne polymère par une liaison covalente

C–S. Généralement, cette liaison est plus faible énergétiquement que les liaisons chimiques principales du polymère (C–C, C–H). En profitant de ce caractère, le groupement thiocarbonylthio en bout de chaîne peut être éliminé par la chaleur.^{130,131,132} Le mécanisme de la coupure du groupement thiocarbonylthio dépend du polymère et du type de CTA utilisé pendant la polymérisation.

Chong et al.¹³¹ ont proposé un mécanisme pour la thermolyse du pMMA portant un groupement terminal de type dithiobenzoate. Le mécanisme proposé est un processus d'élimination concertée analogue à celui impliqué dans la réaction de Chugaev. Cette réaction conduit à la formation de chaînes polymères insaturées PMMA–CH=CH₂ sans diminution de la longueur de chaînes (Schéma I-26).

Le départ du groupement S–dithiobenzoate en bout de chaîne d'un pMMA se situe entre 180°C et 220°C, sous gaz inerte, avec une perte de masse dans cette gamme de température comparable avec la masse estimée du groupement terminal.¹³⁶

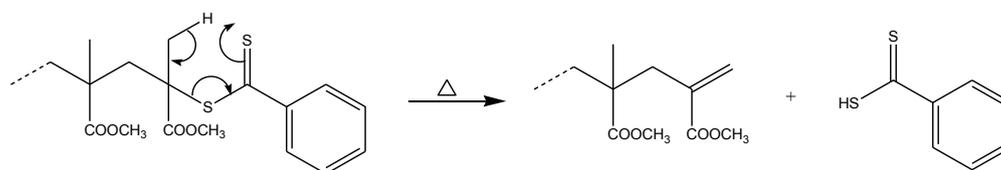


Schéma I-26. Thermolyse d'un PMMA porteur d'un groupement terminal S–dithiobenzoate¹³¹.

La majorité des travaux de l'étude de la dégradation thermo-oxydante de poly(méthacrylate d'alkyle)s sous air s'est concentrée sur le pMMA. Malgré les nombreuses études réalisées sur la dégradation thermo-oxydante du pMMA, les mécanismes de dégradation sont bien moins connus que sous atmosphère inerte. La plupart des études ont mis en évidence que la température où le pMMA commence à se dégrader sous air est plus élevée qu'en absence d'oxygène, mais le pic de l'étape de dégradation principale apparaît à une température plus basse que sous azote.¹³⁷

Peterson et al.¹³⁸ ont suggéré que l'oxygène a deux effets sur la dégradation du PMMA : (i) une accélération de la dégradation par coupure de la chaîne principale du pMMA à haute température; et (ii) un retard de la dégradation induite par les sites thermolabiles tels que les enchaînements « tête – tête » et les liaisons insaturées en bout de chaîne à basse température. A basse température, l'oxygène réagit sur les radicaux issus des coupures homolytiques des liaisons « tête – tête » et en position β des extrémités de chaîne insaturées pour former des radicaux peroxydes qui sont plus stables. La dépolymérisation est donc inhibée (**Schéma I-27**). A plus haute température, ces derniers radicaux se dégradent et donc accélèrent la dégradation du pMMA.

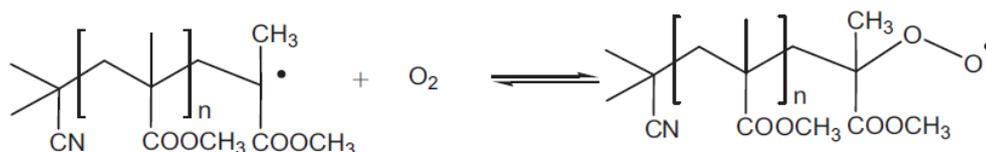
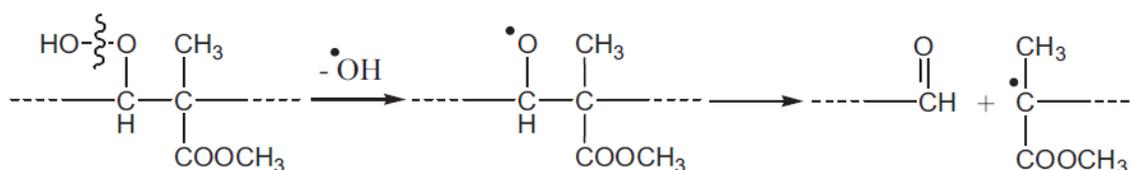


Schéma I-27. Réaction de l'oxygène sur les radicaux issus des coupures homolytiques des liaisons « tête – tête » et en position β des extrémités de chaîne insaturées.¹³⁸

D'autres mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer la dépolymérisation plus rapide du PMMA sous air telle que la décomposition d'hydroperoxydes formés sur les chaînes de polymère (Schéma I-28)^{138, 139},



3.4.2.2. Schéma I-28. Réaction de décomposition d'hydroperoxydes sous air.¹³⁹

En présence d'oxygène, les extrémités dithioesters des macromolécules sont aussi transformées en hydroperoxydes.^{140,141}

Toutefois, l'utilisation d'un CTA dans la polymérisation du MMA améliore la stabilité thermique du produit car le risque de formation de doubles liaisons terminales et de liaisons « tête – tête », liaisons plus sensibles à chaleur, est diminué.¹⁴²

Chapitre II

**Synthèse de monomères, d'homopolymères
et de copolymères à base de ferrocène**

SOMMAIRE

Chapitre II	
1. Introduction.....	47
2. Synthèse de monomères.....	49
3. Synthèse d'homopolymères par le procédé RAFT	53
3.1. Rappels bibliographiques	53
3.1.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle.....	53
3.1.2. Polymérisation radicalaire par addition-fragmentation réversible (procédé RAFT) .	54
3.1.3. Choix de l'agent de transfert.....	57
3.2. Synthèse d'homopolymères	59
3.3. Homopolymérisation du FMMA.....	61
3.4. Homopolymérisation des méthacrylates de ferrocényle à espaceurs alcoxy	64
3.4.1. Effet de la longueur de l'espaceur alcoxy.....	64
3.4.2. Effet de la présence d'une ramification	68
3.5. Bilan.....	69
4. Synthèse de copolymères à base de ferrocène.....	69
4.1. Homopolymérisation du méthacrylate de lauryle (LM)	70
4.2. Copolymérisation	71
5. Conclusion	74
Annexe 1 - Spectres RMN ¹ H de l'homopolymérisation du FMOBMA.....	75
Annexe 2 - Détermination des constantes globales de vitesse de polymérisation	76
Annexe 3 - Efficacité du CPDB	78

1. INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur la synthèse de monomères, d'homopolymères et de copolymères diblocs à base des cinq monomères représentés dans le (

Schéma II-1). Quatre monomères parmi les cinq étudiés n'ont jamais été homo- et co-polymérisés. Seule la polymérisation du FMMA a été rapportée dans la littérature (Chapitre I).

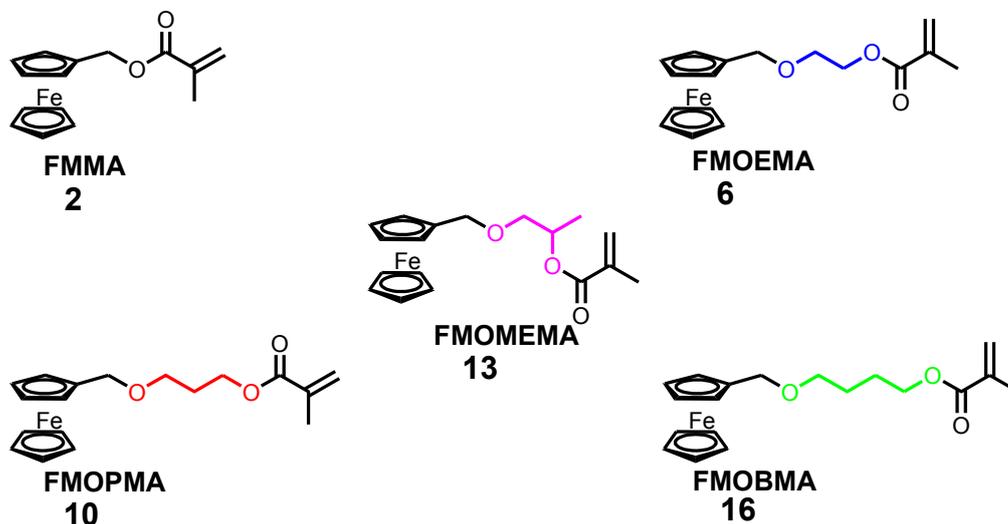


Schéma II-1. Monomères méthacryliques à base de ferrocène.

La première partie est consacrée à la synthèse de monomères méthacryliques porteurs d'un groupe latéral électroactif de type ferrocène. Le motif ferrocène est relié à la partie méthacrylate par un bras espaceur alcoxy dont la longueur de la chaîne alkyle varie de deux à quatre atomes de carbone. Le méthacrylate de ferrocénylméthyle ou ferrocényl méthyl méthacrylate (FMMA) est utilisé comme monomère de référence, car ses caractéristiques électrochimiques et sa capacité à homo- et co-polymériser ont été étudiées.¹⁴³ Le choix de la structure chimique des monomères a été orienté par (i) la facilité qu'ont les monomères méthacryliques à polymériser par voie radicalaire^{112,144,4}, et plus spécifiquement par polymérisation radicalaire par désactivation réversible, (ii) la possibilité d'oxyder le motif ferrocène à un potentiel inférieur au potentiel d'électrolyse de l'eau de mer et (iii) la capacité du ferrocène à réduire l'adhésion de cellules bactériennes par application d'un potentiel électrique.⁵

Dans la deuxième partie, nous étudions l'homopolymérisation des monomères méthacryliques à base de ferrocène via le procédé RAFT. Le caractère contrôlé de la polymérisation est mis en évidence par le suivi cinétique de la polymérisation. L'effet de la longueur du groupe espaceur entre la fonction polymérisable et le groupe ferrocène sur la vitesse de polymérisation et sur le contrôle de la croissance des chaînes est discuté.

La troisième et dernière partie porte sur la synthèse de copolymères diblocs AB à partir des homopolymères à base de ferrocène utilisés comme macro-agents de transfert de chaîne. Le méthacrylate de lauryle (LM) est utilisé comme co-monomère afin de synthétiser des copolymères combinant deux propriétés : (i) des propriétés redox liées à l'oxydation réversible des groupements ferrocényles, et (ii) une faible énergie de surface apportée par les unités méthacrylate de lauryle. Le méthacrylate de lauryle est également utilisé comme co-monomère pour améliorer les propriétés filmogènes des revêtements préparés.

2. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES

La synthèse du FMMA ainsi que des quatre autres monomères est obtenue à partir d'un produit commercial nommé ferrocène carboxaldéhyde. Le monomère de référence, le méthacrylate de ferrocénylméthyle (FMMA), est disponible commercialement mais du fait de son prix élevé (105 euros pour 1g au moment de la rédaction de ce manuscrit), nous avons décidé de le synthétiser au laboratoire.

La réduction de cet aldéhyde en présence de tétrahydure d'aluminium et de lithium (LiAlH_4) sous atmosphère inerte dans l'éther diéthylique anhydre conduit au composé **1** avec un rendement de 85% (Schéma II-2).

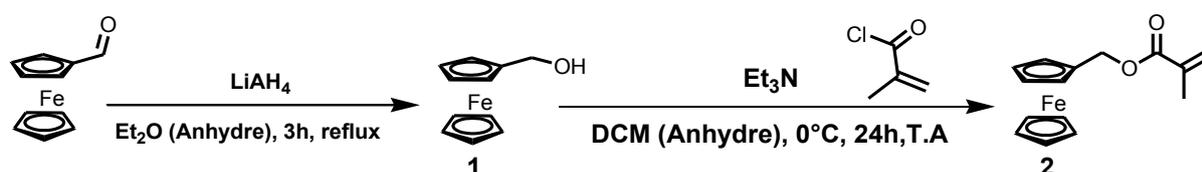


Schéma II-2. Synthèse du ferrocénométhanol **1** et du FMMA **2**.

Cet intermédiaire est engagé directement avec le chlorure de méthacryloyle, en présence de triéthylamine (Et_3N) dans du dichlorométhane (DCM) à 0°C , pour obtenir le méthacrylate de ferrocénylméthyle (**2**, FMMA) avec un rendement de 87% après purification par chromatographie sur gel de silice. Ce rendement est en accord avec celui rapporté dans la littérature.¹⁴⁵ A noter que la purification du FMMA peut également se faire par recristallisation dans du pentane ou de l'hexane, avec un rendement similaire.¹⁴⁶

La synthèse du méthacrylate de 2-(ferrocénylméthoxy)éthyle (FMOEMA, **6**) a pour point de départ une réaction de Williamson entre l'alcool **1** et le bromoacétate d'éthyle en présence d'hydruide de sodium (NaH , 60%) dans du tétrahydrofurane anhydre (THF) à 0°C (Schéma II-3 (a)). Dans ces conditions, l'ester **3** est obtenu avec un rendement de 25%. La réduction du composé **3**, en présence de LiAlH_4 , conduit à l'alcool **4** avec un rendement de 79%. Compte-tenu du rendement modeste obtenu pour la synthèse de l'alcool **4** (20% de rendement global à partir de l'alcool **1**), une autre voie de synthèse a été envisagée à partir de l'alcool **1** en remplaçant le bromoacétate d'éthyle par le (2-bromoéthoxy)*tert*-butyldiméthylsilane, suivie d'une déprotection en présence du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) pour conduire au composé désiré **4** avec un rendement global de 50% (Schéma II-3 (b)). Pour la dernière étape, l'alcool **4** réagit en présence de chlorure de méthacryloyle pour conduire au composé **6** (FMOEMA) avec un rendement de 88%.

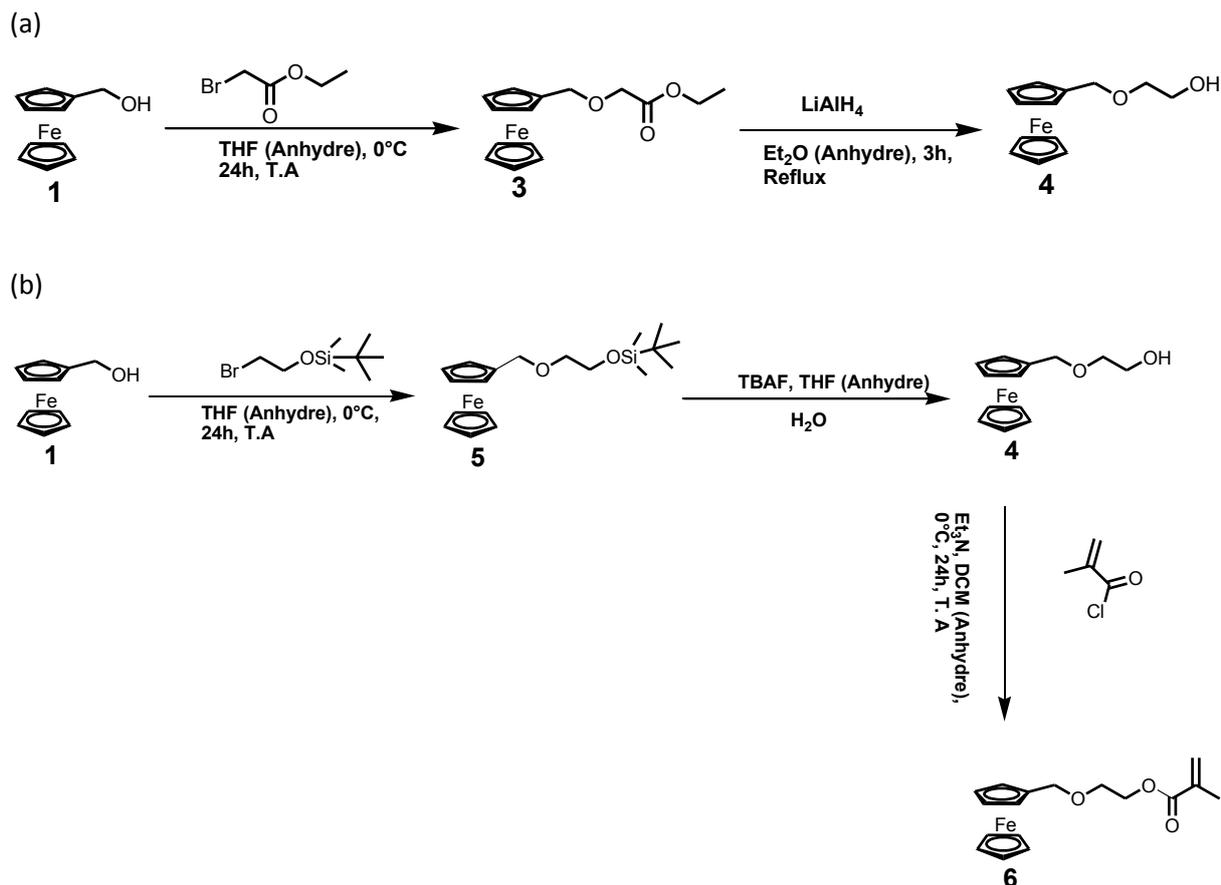


Schéma II-3. Voie de synthèse du monomère FMOEMA 6 à partir (a) du bromoacétate d'éthyle et (b) du (2-bromoéthoxy)*tert*-butyldiméthylsilane.

Le méthacrylate de 3-(ferrocénylméthoxy)propyle (FMOPMA, **10**) a été obtenu selon deux voies de synthèse. Dans la première voie (Schéma II-4), la première étape consiste à protéger la fonction alcool du 3-chloropropanol avec le *tert*-butyl(chloro)diméthylsilane en présence de triéthylamine. Le composé protégé **7** est ensuite engagé dans une réaction de Williamson avec le ferrocène méthanol **1** pour donner le composé **8** avec un rendement de 28%. Ce dernier subit une déprotection en présence de TBAF pour conduire à l'alcool **9** (rendement 80%) qui, en présence de chlorure de méthacryloyle, aboutit au composé **10** (FMOPMA) avec un rendement de 88%. Le rendement global de synthèse du composé **10** par cette voie est seulement de 20% dû au faible rendement lors de la fonctionnalisation du ferrocène méthanol.

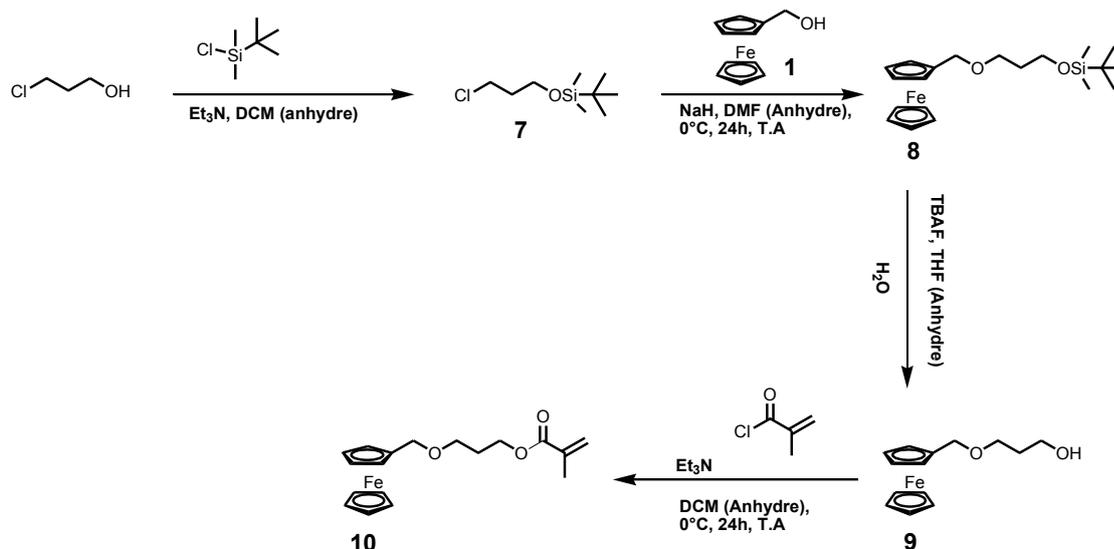


Schéma II-4. Première voie de synthèse du monomère FMOPMA 10.

Dans ces conditions, une autre voie de synthèse a été envisagée (Schéma II-5). La première étape pour obtenir le composé **10** (FMOPMA) est une réaction de Williamson entre l'alcool **1** et le bromure d'allyle en présence d'hydrure de sodium. Après purification, l'intermédiaire vinylique **11** est obtenu avec un rendement de 86%. L'hydroboration du composé **11** en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en milieu basique aboutit au mélange d'alcools **9** et **12**. Après purification sur gel de silice, les alcools **9** et **12** sont obtenus avec des rendements de 50% et 18% respectivement. La dernière étape est le traitement séparé des deux alcools avec du chlorure de méthacryloyle conduisant aux deux monomères **10** (FMOPMA) et **13** (FMOMEMA) avec des rendements respectifs de 88% et 89%. Cette voie de synthèse a permis d'une part d'améliorer le rendement global du monomère **10** en passant de 20% à 38%, et d'autre part, d'obtenir un nouveau monomère ramifié, le méthacrylate de (2-ferrocénylméthoxy)-1-méthyléthyle (FMOMEMA, **13**).

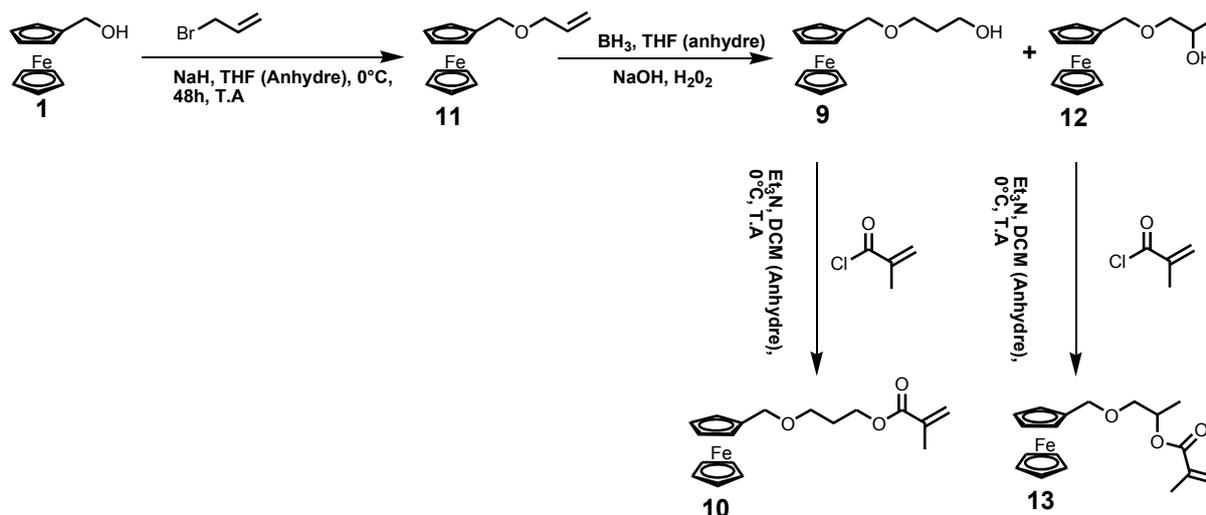


Schéma II-5. Synthèse des monomères FMOPMA 10 et FMOMEMA 13.

Une voie consistant à préparer le méthacrylate de 4-(ferrocénylméthoxy)butyle (FMOBMA, **16**) avec du 4-bromobut-1-ène en présence de ferrocène-méthanol a été essayée mais sans succès (Schéma II-6).

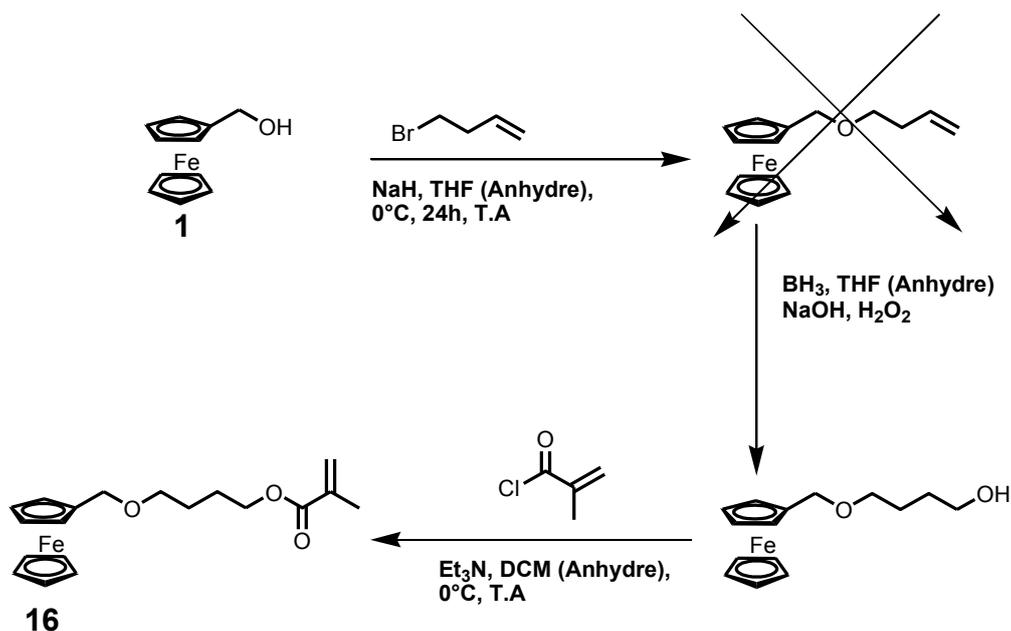


Schéma II-6. Synthèse du monomère FMOBMA 16.

Dans ce contexte, une autre voie de synthèse a été établie pour obtenir le composé **16** (FMOBMA), selon un protocole similaire à celui utilisé pour la synthèse du monomère FMOEMA **21** (Schéma II-3). La première étape est une réaction de Williamson entre l'alcool **16** et le (4-iodobutyloxy)*tert*-butyldiméthylsilane en présence d'hydrure de sodium pour conduire au composé **14** qui, après traitement au fluorure de tétrabutylammonium, aboutit à l'alcool **15**, avec un rendement 65%.

Comme précédemment, la dernière étape est réalisée en présence de chlorure de méthacryloyle pour donner le monomère **16** (FMOBMA) avec un rendement de 86%.

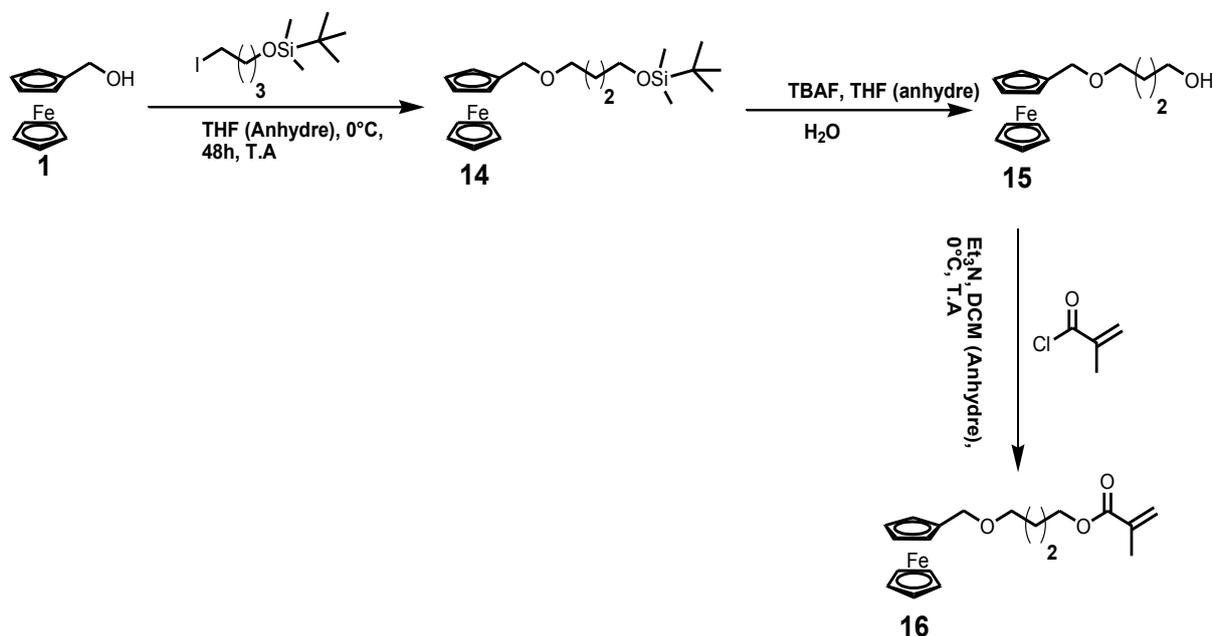


Schéma II-7. Synthèse du monomère FMOBMA 16.

Dans cette première partie, nous avons synthétisé cinq monomères dont quatre parmi eux n'ont jamais été synthétisés. De faibles rendements sont obtenus pour certaines voies de synthèse ce qui ne permet pas d'obtenir le monomère final en grande quantité. En outre, les monomères FMOEMA, FMOPMA, FMOBMA et FMOMEMA nécessitent une attention particulière car en évaporant le solvant sous vide et en chauffant légèrement, il est possible de commencer à polymériser ces derniers. Tous ces monomères ont été synthétisés 4 à 5 fois. Une fois ces monomères obtenus, nous étudions les cinétiques de polymérisation de ces monomères par le procédé RAFT.

3. SYNTHÈSE D'HOMOPOLYMÈRES PAR LE PROCÉDÉ RAFT

3.1. Rappels bibliographiques

3.1.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle

D'une manière générale, dans une polymérisation radicalaire conventionnelle, trois étapes sont observées à savoir : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Elles influencent la vitesse de polymérisation et la distribution en masse molaire des chaînes macromoléculaires. Cette méthode de polymérisation est largement utilisée en milieu industriel pour la production des polymères

vinyliques. En outre, de nombreux monomères peuvent facilement polymériser pour conduire à un nombre infini de copolymères avec des propriétés qui dépendent des proportions des comonomères. Le seul désavantage de ce processus de polymérisation est le non contrôle des structures macromoléculaires incluant: le degré de polymérisation, l'indice de polymolécularité (\bar{M}), l'architecture des chaînes macromoléculaires et leurs compositions.¹⁴⁷ Le mécanisme général est présenté dans le (Schéma II-8) ci-dessous.

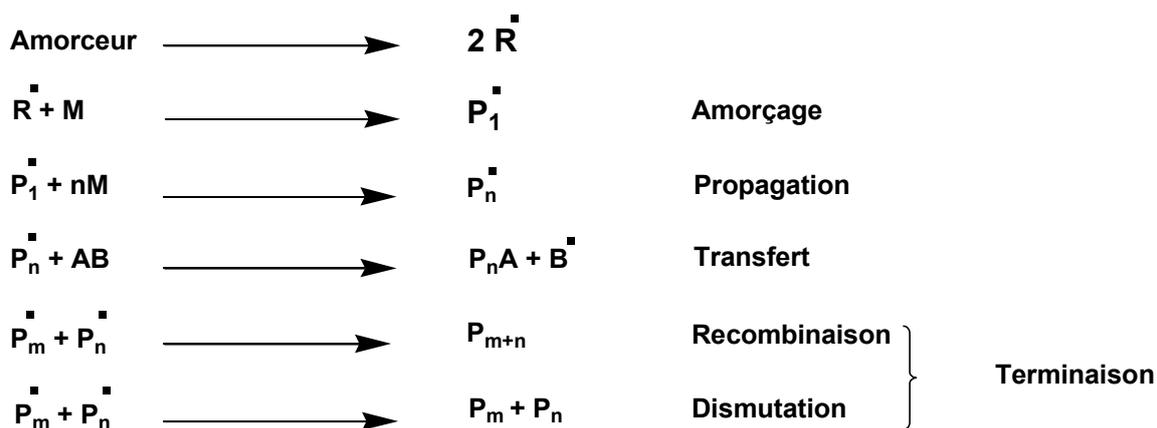


Schéma II-8. Mécanisme général de la polymérisation radicalaire conventionnelle.

A l'inverse de cette technique de polymérisation radicalaire conventionnelle qui permet de synthétiser des polymères ayant des masses molaires élevées et des distributions peu étroites, il existe une autre méthode permettant de synthétiser des polymères ayant une architecture contrôlée : la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR).

3.1.2. Polymérisation radicalaire par addition-fragmentation réversible (procédé RAFT)

Le procédé RAFT introduit en 1998 par Rizzardo et par le groupe de Charlot repose sur une polymérisation radicalaire en présence d'un composé thiocarbonylthio, tels que des dithioesters,¹²¹ dithiocarbamates, trithiocarbonates, ou xanthates^{148,149}, qui agissent comme des agents de transfert de chaîne réversible (CTAs). Aussi bien le processus MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthate), qui utilise un xanthate, que celui de la RAFT, ces derniers sont basés sur un mécanisme de transfert réversible des chaînes par addition-fragmentation, généralement entre une espèce active et une espèce dormante.¹⁵⁰

Les agents de transfert de chaîne peuvent être regroupés de la façon suivante : les dithioesters (Z=alkyle ou aryle), les trithiocarbonates (Z=SR'), les xanthates (Z=OR') et les dithiocarbamates (Z=NR'R''). Voici une liste d'agents de transfert dans le (

Schéma II-9) ci-dessous.

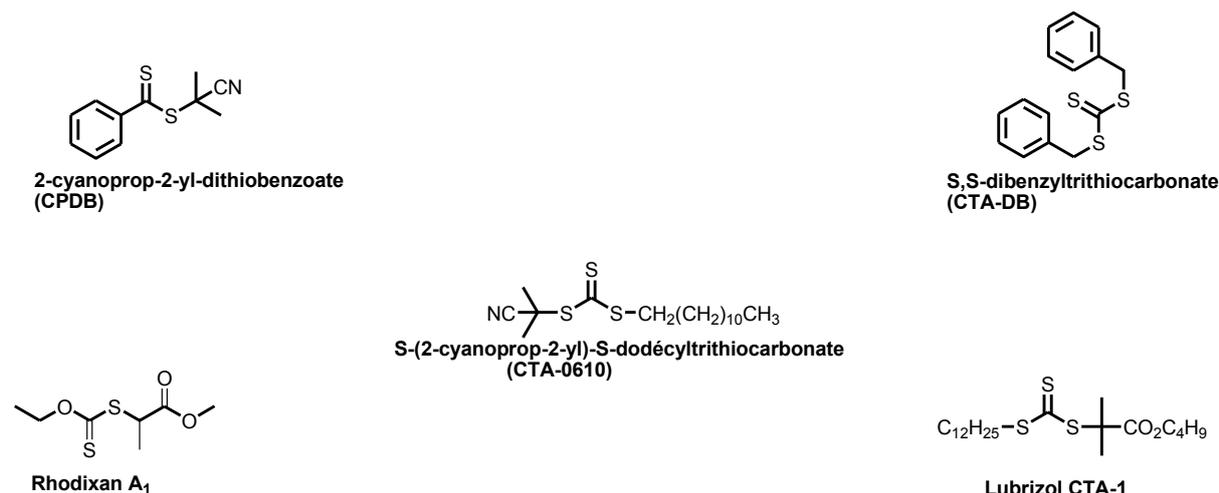


Schéma II-9. Structures de quelques agents de transfert de chaîne, disponibles commercialement, et utilisés dans la polymérisation par le procédé RAFT.

Un contrôle de la polymérisation est obtenu via le processus RAFT/MADIX par un équilibre réversible d'addition-fragmentation avec un processus de réamorçage et de propagation requis par les radicaux générés par l'agent de transfert de chaîne.¹⁵⁰ Cet équilibre est à l'origine du bon contrôle dans le processus de polymérisation. Le mécanisme général du procédé RAFT est représenté ci-dessous (Schéma II-10).

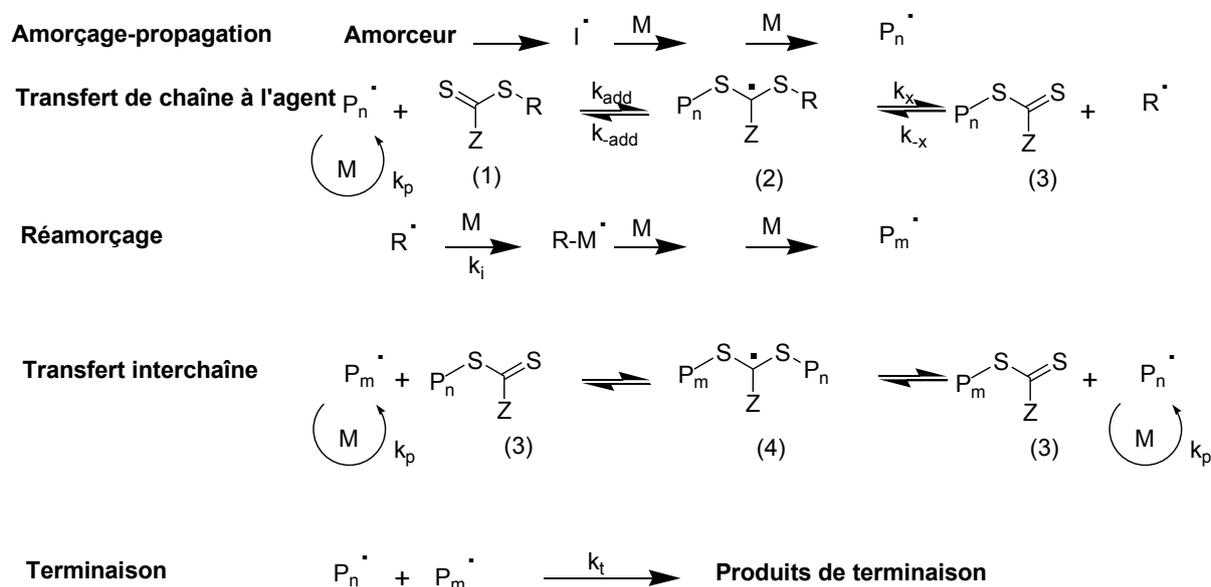


Schéma II-10. Mécanisme général du procédé RAFT.¹⁵¹

Un amorceur conventionnel, thermo ou photosensible, s'ajoute au monomère pour former un radical en croissance (l'oligoradical, P_n[•]). Le radical en croissance (espèce active) s'ajoute à l'agent de transfert (double liaison C=S), en générant un intermédiaire radicalaire¹⁵² dont la stabilité

et la réactivité dépendent de la nature chimique des groupements R et Z qui se fragmentent et se réarrangent conduisant à la formation d'une espèce dormante avec libération d'un radical R', capable de réamorcer la croissance des chaînes. Un équilibre entre les espèces actives et dormantes s'établit par un processus d'addition-fragmentation réversible, et en fin de réaction, presque toutes les extrémités ont une fonction dithioester ou trithiocarbonate en bout de chaîne.¹⁵³ Le procédé RAFT permet de synthétiser des polymères avec une architecture bien définie.^{154,155,156,157} En résumé, la croissance des chaînes passe successivement d'un état dormant à un état actif durant lequel on peut rajouter un monomère. Un bon contrôle de la distribution des masses molaires est obtenu si la croissance des chaînes se fait de façon homogène. La masse molaire moyenne en nombre des chaînes en croissance notée M_n est calculée à partir de la conversion, de la concentration initiale en monomère et de la concentration initiale en agent de transfert (masse molaire du monomère consommé divisé par le nombre de chaînes polymères). Le nombre de chaînes polymères correspond à la somme des radicaux primaires, I' et R', qui sont des fragments de radicaux efficaces qui s'additionnent sur le monomère. La masse molaire théorique se calcule de la façon suivante:

$$M_n = \frac{\text{Masse du monomère consommé}}{n_{\text{Chaîne}}} + M_{\text{Extrémité des chaînes}}$$

Eq II-1

En considérant que l'amorceur thermique conduit à la formation de deux radicaux identiques, l'équation de la masse molaire théorique peut s'écrire de la façon suivante (Eq II-2):

$$M_n = \frac{[\text{Monomère}]_0}{[\text{CTA}]_0 + d * f * [\text{Amorceur}]_0 * (1 - e^{-kdt})} * M_n * \text{conversion} + M_{\text{CTA}}$$

Eq II-2

Avec $[\text{Monomère}]_0$ la concentration initiale en monomère, $[\text{CTA}]_0$ représentent la concentration initiale du CTA, $[\text{Amorceur}]_0$, k_d et f représentent la concentration initiale de l'amorceur, le coefficient du taux de décomposition et le facteur d'efficacité de l'amorceur (qui peut varier selon les conditions expérimentales et avec la conversion),¹⁵⁸ t correspond à la durée du processus de polymérisation. La quantité initiale de CTA peut ne pas être totalement consommée à la température considérée, qui est dépendante de la constante de transfert.¹⁵⁹ Certaines réactions secondaires peuvent avoir lieu avec le CTA avant sa consommation telle qu'une hydrolyse basique,¹⁶⁰ ou certaines réactions de terminaison.¹⁶¹ Si l'on considère que le nombre de chaînes provenant de l'amorceur est beaucoup

plus faible que le nombre de chaînes provenant du CTA, ceci permet d'écrire la formule de la masse molaire M_n de la façon suivante:

$$M_n = \frac{[\text{Monomère}]_0 * M_n * \text{conversion}}{[\text{CTA}]_0} + M_{\text{CTA}}$$

Eq II-3

Dans ce cas idéal, M_n augmente linéairement avec la conversion. De ce fait, la valeur de M_n obtenue expérimentalement augmente linéairement avec la conversion en monomère et est en accord avec celle calculée.

3.1.3. Choix de l'agent de transfert

Dans le cadre d'une polymérisation par le procédé RAFT, il est nécessaire et primordial de choisir l'agent de transfert compatible avec le monomère afin d'aboutir à une polymérisation contrôlée. Il existe une liste d'agents de transfert utilisés dans le procédé et spécifiques à une gamme de monomère bien précise. Les groupements R et Z jouent un rôle crucial dans le processus de polymérisation RAFT. Non seulement ils déterminent la vitesse d'addition et de fragmentation, mais ils contrôlent aussi l'efficacité du transfert de chaîne ainsi que la possibilité d'un retard ou d'une inhibition de la polymérisation. L'intermédiaire réactionnel, dans les deux équilibres du Schéma II-10, est stabilisé par le groupement Z alors que le groupement R doit être un bon groupement partant et capable de réagir avec d'autres monomères pour permettre la croissance de nouvelles chaînes.¹⁶² Le choix des agents de transfert de chaînes est représenté dans le

Schéma II-9.

Comme nous l'avons dit précédemment, chaque agent de transfert est spécifique à une classe de monomère bien précise. Il en ressort que les dithioesters aromatiques font partis des agents les plus actifs, employés dans la polymérisation des monomères (méth)acryliques, styréniques, de l'acrylonitrile et des acrylamides.^{163,164} Toutefois, un retard à la polymérisation est souvent observé lorsqu'ils sont utilisés à des concentrations élevées, et ces agents de transfert sont sensibles à l'hydrolyse et à la décomposition par les acides de Lewis.^{165,166} Quant aux trithiocarbonates (Z=S-alkyl), ils présentent une réactivité moindre que celle observée pour les dithiobenzoates mais, permettent un meilleur contrôle de la polymérisation des (méth)acrylates ainsi que des monomères styréniques.

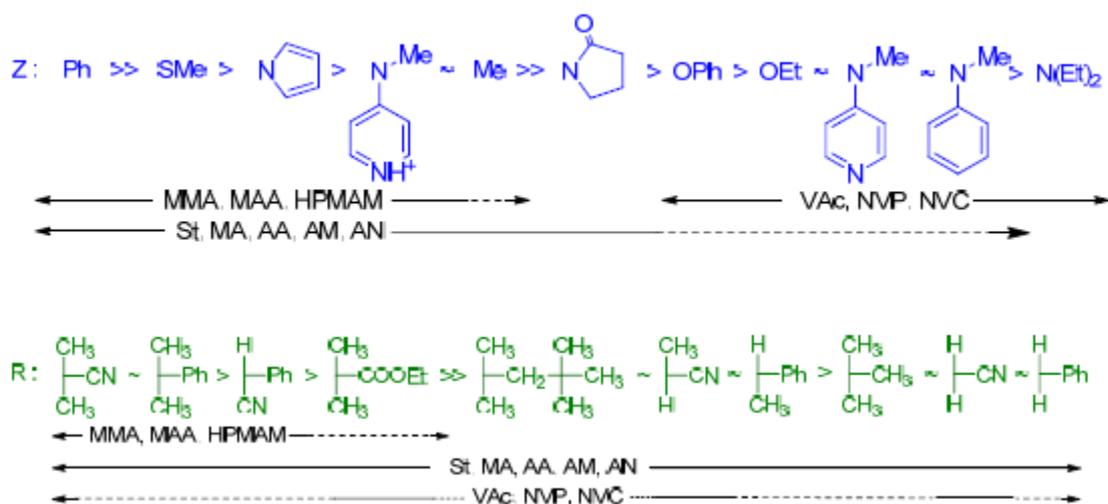


Schéma II-11. Choix de l'agent RAFT (Z-C(=S)-R) en fonction du monomère à polymériser. Pour Z, les vitesses d'addition et les constantes de transfert diminuent et la vitesse de fragmentation augmente de gauche vers la droite. Pour R, les vitesses de fragmentation diminuent de gauche vers la droite. Les lignes en pointillées indiquent un contrôle limité (retard, indice de polymolécularité élevé probables).

Aucun phénomène de retard n'est observé et ils sont moins sujets à la dégradation par hydrolyse et sont plus facilement synthétisés. Par contre, dans la famille des trithiocarbonates non symétriques, un seul groupement partant est sollicité par coupure homolytique.¹⁶³ Les xanthates et les dialkyldithiocarbamates, quant à eux, sont utilisés pour obtenir un bon contrôle de la polymérisation des monomères de type acétate de vinyle, *N*-vinylpyrrolidone et *N*-vinylcarbazole.

Pour un meilleur contrôle de la polymérisation par le procédé RAFT, quelques conditions sont nécessaires et importantes pour avoir un agent de transfert qui soit efficace.¹⁶³

- Il faut une liaison C=S qui soit très réactive (K_{add} élevée).
- La fragmentation des radicaux intermédiaires doit être rapide afin de défavoriser la formation des réactions secondaires.
- L'intermédiaire radicalaire dans les étapes 2 et 3 (Schéma II-10) doit se fragmenter en faveur des produits ($K_x \geq K_{\text{tr}}$).
- Et, les radicaux générés R' doivent réamorcer la polymérisation de façon efficace.

Zhou et al.¹⁶⁷ ont montré qu'un agent RAFT comportant un groupement R ou Z contenant du ferrocène peut être directement utilisé. Le Schéma II-12 montre le processus de synthèse d'un agent RAFT comportant le groupement ferrocène en tant que groupement R ou Z.

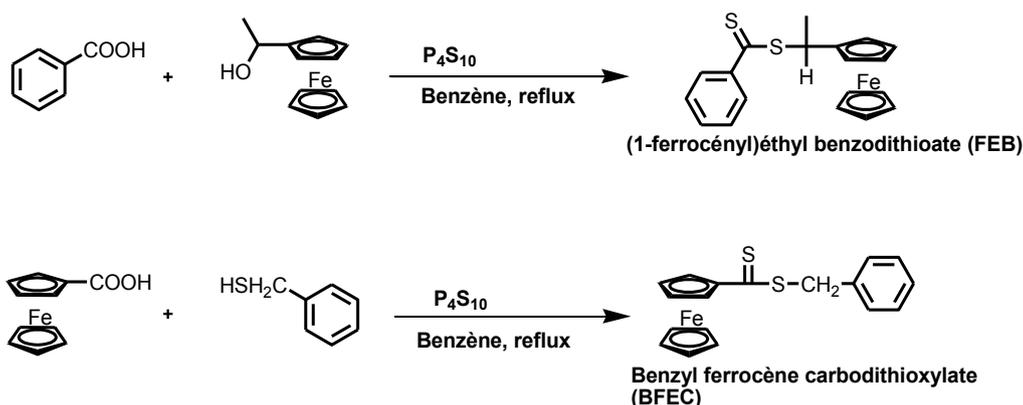


Schéma II-12. Agent RAFT comportant le ferrocène en tant que groupement R ou Z.¹⁶⁷

Les résultats obtenus pour la polymérisation du styrène montrent que la cinétique de polymérisation à base de benzyl ferrocène carbodithioylate (BFEC) est plus élevée que celle réalisée avec le (ferrocène-1-yl)éthylbenzodithioate (FEB) dans les mêmes conditions expérimentales, avec toutefois un meilleur contrôle avec le FEB. Cela est dû au fait que le groupement phényle stabilise mieux l'intermédiaire radicalaire que celui à base de ferrocène (BFEC)^{168,169} ou, en d'autres termes, que le groupe phényle est un groupe Z plus efficace que celui du ferrocényle. La synthèse d'agents RAFT comportant directement le groupement ferrocène permet d'obtenir des chaînes polymères avec des extrémités à propriétés redox.

Dans cette étude, notre choix s'est porté sur le cyanopropylidithiobenzoate (CPDB) (Schéma II-9) afin d'obtenir un meilleur contrôle des chaînes macromoléculaires en croissance pour les monomères méthacryliques étudiés.

3.2. Synthèse d'homopolymères

La synthèse des homopolymères est réalisée selon le Schéma II-13. Les conditions opératoires ainsi que les spectres RMN des monomères, homopolymères et copolymères diblocs sont regroupées dans le chapitre V.

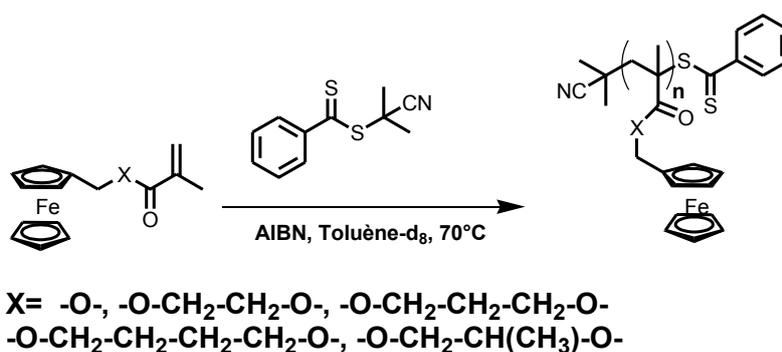


Schéma II-13. Synthèse d'homopolymères méthacryliques à base de ferrocène par le procédé RAFT.

Comme énoncé précédemment, le monomère FMMA, utilisé comme référence par rapport aux quatre autres monomères, a déjà été polymérisé par d'autres techniques telles que la polymérisation radicalaire conventionnelle³³ et le procédé ATRP.³⁴ Aucune étude, répertoriée à ce jour, ne traite de l'homopolymérisation RAFT du FMMA. L'objectif de cette étude consiste à mettre en évidence le caractère contrôlé de l'homopolymérisation de ces cinq monomères en utilisant un même agent de transfert de chaîne nommé dithiobenzoate de (2-cyanoprop-2-yle) (CPDB). L'homopolymérisation de ces monomères est effectuée dans du toluène deutéré, à 70°C, et pour une concentration en monomère de 1,5 mol/L. La concentration en CPDB est fixée afin d'obtenir une masse molaire moyenne en nombre M_n de 10000 g/mol pour une conversion en monomère de 100%. Le rapport molaire [CTA]/[AIBN] est fixé à 5. Ces conditions expérimentales correspondent aux conditions de polymérisation mises en évidence par Nguyen et al.¹⁷⁰ pour la polymérisation du méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyle en présence de CPDB dans du toluène et utilisées dans les travaux de Lejars et al.¹⁷¹

Les réactions sont effectuées dans un tube RMN (*in situ*). Un des avantages de la RMN *in situ* est sa facilité de mise en œuvre. Elle permet de travailler avec de faibles quantités en monomère. Un des inconvénients est l'impossibilité de suivre l'évolution de la distribution en masses molaires des polymères (Đ) au cours de la réaction car aucun prélèvement ne peut être réalisé pour être analysé par chromatographie d'exclusion stérique (TD-SEC). Les évolutions de la conversion en monomère et de la masse molaire M_n des homopolymères au cours du temps sont suivies par RMN ¹H. La conversion est calculée en utilisant l'Eq II-4.

$$Conversion (\%) = \frac{I_{H,polymère}}{I_H(monomère + polymère)} * 100$$

Eq II-4

$$\text{Avec } I_{H,polymère} = I_{2H,3,6-3,0 ppm}/2 - I_{H,5,0 ppm}$$

$$I_H(monomère + polymère) = I_{2H,3,6-3,0 ppm}/2$$

Et

$$M_n = X_n * M_{monomère} + M_{CTA}$$

Eq II-5

Où $M_{monomère}$ et M_{CTA} sont les masses molaires du monomère et de l'agent de transfert (CTA) respectivement et X_n représente le degré de polymérisation moyen en nombre ou le nombre moyen d'unité de répétition. Dans notre étude, l'évolution de X_n au cours de la polymérisation est mesurée en intégrant, sur le spectre RMN ¹H, les deux protons en position ortho sur le noyau aromatique du

CPDB (position ortho) qui résonnent dans la gamme des 7,5-8 ppm lorsque ce dernier se trouve à l'extrémité de la chaîne polymère (Eq II-6). Cette équation (Eq II-6) est utilisée seulement pour les monomères FMMA, FMOEMA, FMOPMA et FMOBMA à l'exception du monomère FMOMEMA pour lequel aucun déplacement des protons de l'agent de transfert n'est observé lorsqu'il est en bout de chaînes polymères. De plus, en fin de polymérisation, après précipitation du polymère formé, X_n est estimé par TD-SEC (Eq II-7).

$$X_n^{RMN} = \frac{I_{2H,3,5ppm}/2}{I_{2H}(CTA \text{ en bout de chaîne})}$$

Eq II-6

$$X_n^{TD-SEC} = \frac{M_n^{TD-SEC}}{M_{monomère}}$$

Eq II-7

Les données obtenues par RMN 1H permettent ainsi de tracer (i) l'évolution de la conversion en monomères et de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps, et (ii) l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion en monomère. La détermination de la masse molaire moyenne en nombre exacte du polymère final purifié est obtenue par TD-SEC.

3.3. Homopolymérisation du FMMA

Le suivi cinétique de l'homopolymérisation du monomère de référence, le FMMA (Schéma II-14), montre sa capacité à polymériser par voie radicalaire en présence du CPDB comme CTA.

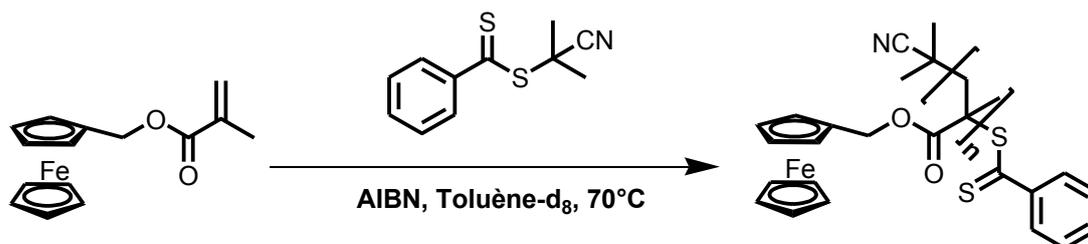


Schéma II-14. Homopolymérisation du FMMA par le procédé RAFT.

Au bout de 15h de réaction, une conversion supérieure à 90% est obtenue (

a). L'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps indique que la polymérisation est du premier ordre par rapport au monomère FMMA et que la concentration des radicaux est constante durant le processus de polymérisation jusqu'à un taux de conversion élevé de 84% (

b).

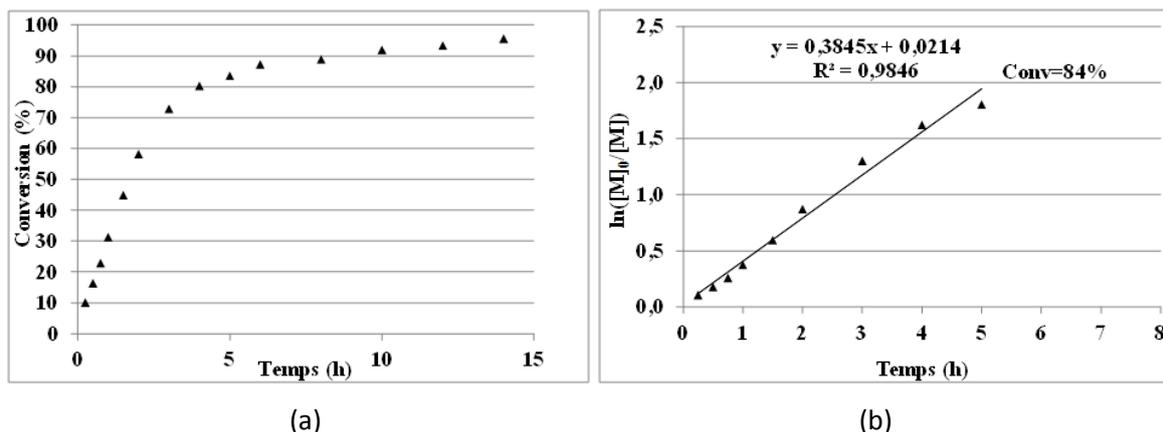


Figure II-1. Évolution de la conversion en monomère et de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps en présence de CPDB pour l'homopolymérisation du FMMA à 70°C dans le toluène- d_8 .

Dans notre étude, le groupement ferrocène bien que volumineux, ne semble pas ralentir la polymérisation du FMMA par le procédé RAFT au détriment de son analogue sans ferrocène comme précédemment rapporté par Herfurth et al.¹²¹ Les auteurs ont attribué cette faible réactivité à une conformation compacte du ferrocène contenu dans le polymère. Au contraire, le monomère FMMA polymérise ici plus rapidement que le MMA, avec un maintien de la linéarité pour $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour des valeurs de conversion plus élevées (Figure II-2). De plus, une constante globale de vitesse trois fois supérieure à celle du MMA est mesurée (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, Tableau II-1). L'hypothèse envisagée serait peut être une constante de vitesse plus lente de l'étape de fragmentation du radical intermédiaire (équilibre principal) dans le procédé RAFT ou une différence d'accessibilité des radicaux due à la formation d'agrégats de chaînes polymères pour le monomère MMA.

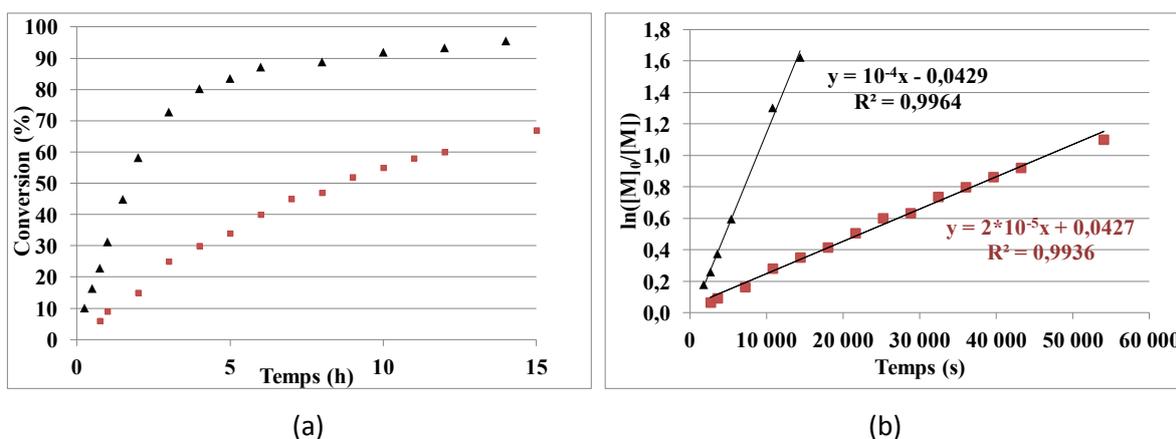


Figure II-2. Évolution de la conversion et de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps en présence de CPDB pour l'homopolymérisation du FMMA (▲) et du MMA (■) à 70°C dans le toluène d_8 .

Tableau II-1. Valeurs des constantes globales de vitesse d'homopolymérisation du FMMA et du MMA à 70°C dans le toluène d_8 , en présence de CPDB. $[CTA]/[AIBN] = 5/1$. $M_n^{th} = 10000$ g/mol.

Monomère	k_g ($\times 10^{-2} s^{-1}$)*
FMMA	10^{-2}
MMA	2×10^{-3}

* $k_g = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} \cdot [A]_0^{1/2}$ correspond à la pente de $\ln ([M]_0/[M])$ en fonction du temps (Annexe 2).

Les masses molaires obtenues par RMN 1H *in situ* permettent de mettre en évidence le contrôle de la polymérisation du FMMA par l'évolution linéaire de M_n en fonction du taux de conversion. Toutefois, les valeurs de M_n obtenues sont légèrement supérieures à celles attendues à cause d'une consommation incomplète de l'agent de transfert (Figure II-3).

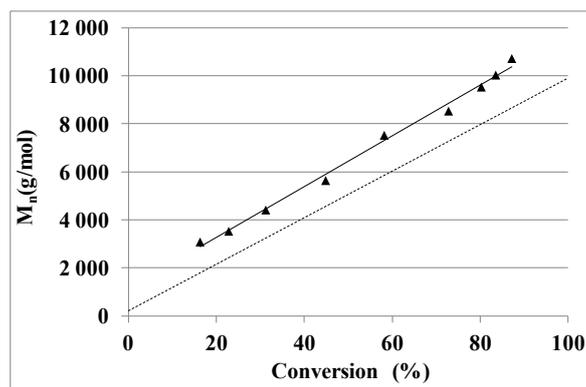


Figure II-3. Évolution de la masse molaire moyenne en nombre M_n^{RMN} en fonction de la conversion pour l'homopolymérisation du FMMA en présence de CPDB, à 70°C dans le toluène d_8 .

De plus, la valeur de M_n^{TD-SEC} du pFMMA purifié est supérieure à celle obtenue par RMN 1H en fin de polymérisation. Ces variations observées peuvent être expliquées par un retard au contrôle de la polymérisation ou par une faible consommation du CTA. Toutefois, l'homopolymère obtenu présente une distribution étroite des masses molaires, preuve d'un contrôle de la polymérisation (Tableau II-2).

Tableau II-2. Caractéristiques des homopolymères pFMMA et pMMA synthétisés par le procédé RAFT

Homopolymère	Conversion ^a (%)	$M_n^{\text{TD-SEC } b}$ (g/mol)	\bar{D}	Réplicats	dn/dc
pFMMA	97	20400	1,3	2	0,107
pMMA	69	7200	1,2	1	0,085

^aCalculée selon l'Eq II-4.

^bDéterminée par TD-SEC obtenue pour le polymère purifié.

3.4. Homopolymérisation des méthacrylates de ferrocényle à espaceurs alcoxy

Dans ce paragraphe, les cinétiques d'homopolymérisation des quatre monomères à espaceur alcoxy, FMOEMA, FMOPMA, FMOMEMA et FMOBMA, sont étudiées. Les effets de la longueur de l'espaceur alcoxy et de la présence d'une ramification sur l'espaceur sont discutés séparément.

3.4.1. Effet de la longueur de l'espaceur alcoxy

L'effet de la longueur de la chaîne alkyle située entre le groupement alcoxyferrocène et la fonction polymérisable est étudié en comparant les cinétiques et le contrôle de la polymérisation du FMOEMA, FMOPMA et FMOBMA.

Pour l'ensemble des trois monomères, le succès de la polymérisation est confirmé par la disparition des protons vinyliques, situés entre 5,6 et 5,0 ppm, et l'apparition des pics attribués aux (i) $-\text{CH}_2-$ de la chaîne principale qui se trouvent autour de 2 ppm, (ii) $(-\text{CH}_3)$ situés entre 0,8-1,2 ppm et (iii) $-\text{OCH}_2-$ directement liés au groupement ferrocène situés à 3,5 ppm (Figure II-4).

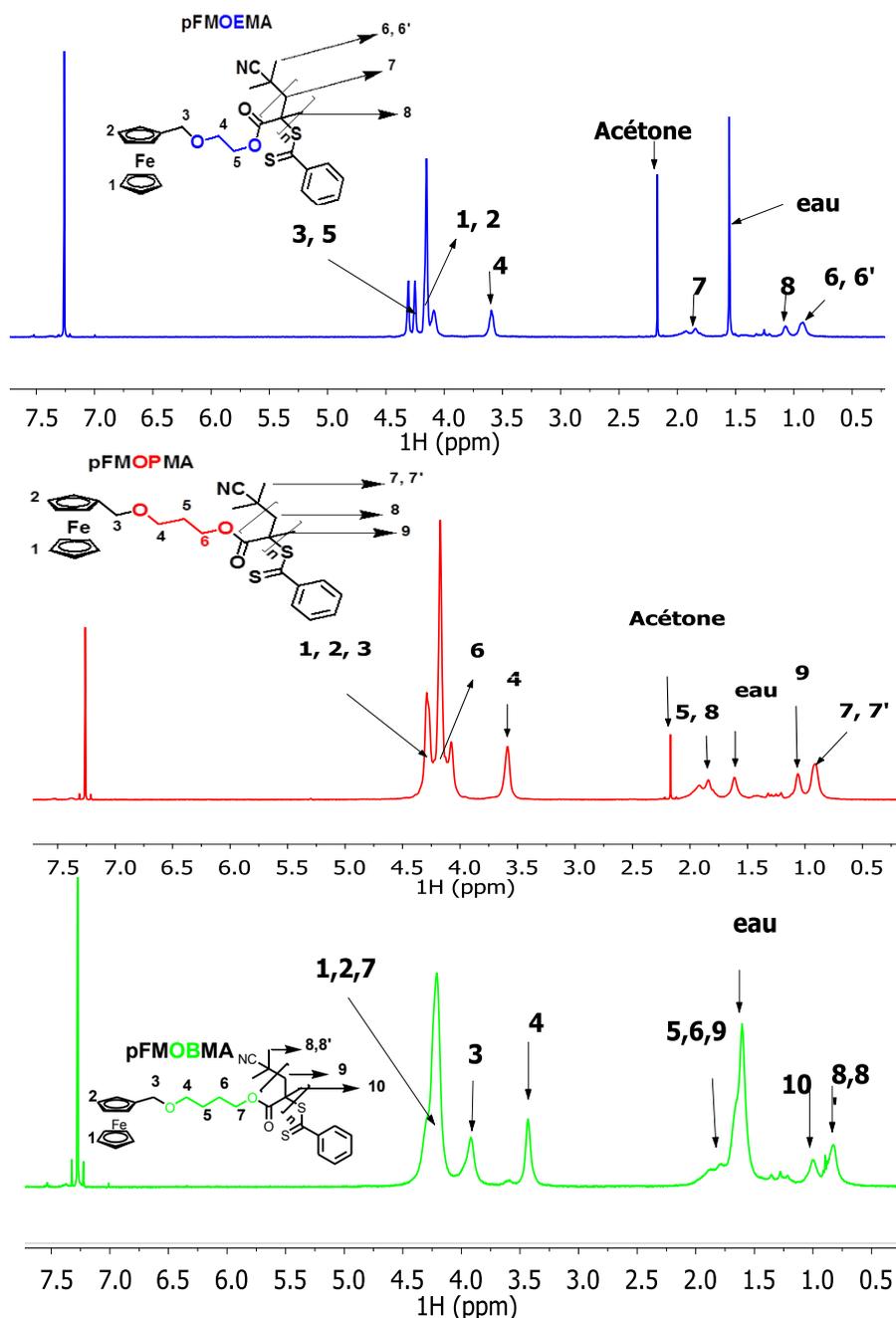


Figure II-4. Superposition des spectres RMN ^1H de pFMOEMA, pFMOPMA et pFMOBMA dans CDCl_3 .

Pour l'ensemble des homopolymérisations, une conversion supérieure à 80% est obtenue au bout de 15h de réaction (Figure II-5 a). L'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps indique que la polymérisation est du premier ordre par rapport aux monomères et que la concentration des radicaux est constante durant le processus de polymérisation jusqu'à des taux de conversion élevés de 77% pour le FMOEMA, 84% pour le FMOPMA et de 87% pour le FMOBMA (Figure II-5 b). Cependant, une période d'inhibition de l'ordre de 15 minutes est observée pour l'ensemble des monomères. Cette période d'inhibition est généralement observée en début de polymérisation pour

la polymérisation RAFT. Cela correspond à une faible vitesse de fragmentation de l'intermédiaire radicalaire dans l'étape de pré-équilibre ou à une faible vitesse de réamorçage du radical partant $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ (Schéma II-10).^{151,172,173}

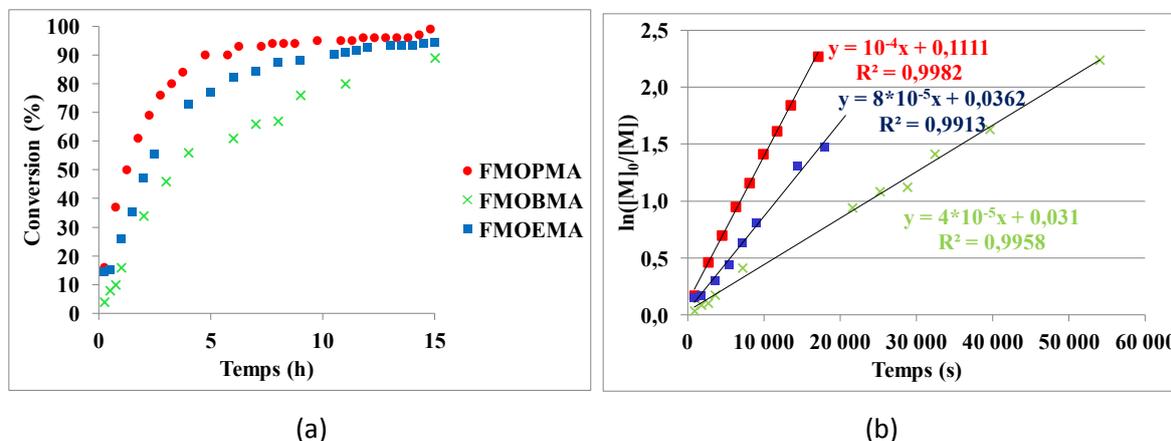


Figure II-5. Évolution de la conversion en monomère et de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps en présence de CPDB pour l'homopolymérisation du FMOEMA, FMOPMA et FMOBMA, à 70°C dans le toluène d_8 .

Les masses molaires calculées par RMN ^1H *in situ* permettent de mettre en évidence le contrôle de la polymérisation des trois monomères par l'évolution linéaire de M_n en fonction du taux de conversion. Toutefois, les valeurs de M_n obtenues sont également supérieures à celles attendues démontrant un léger retard à la polymérisation (Figure II-6).

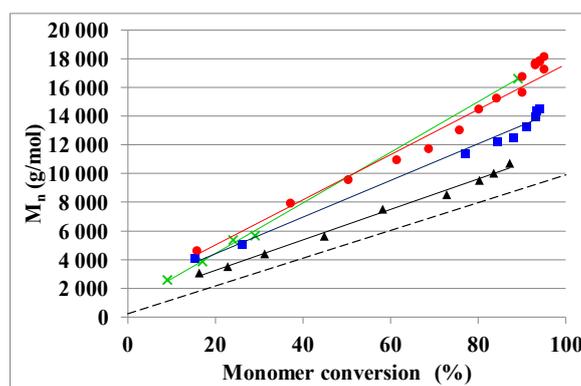


Figure II-6. Évolution de la masse molaire moyenne en nombre M_n^{RMN} en fonction de la conversion pour l'homopolymérisation du FMOEMA, FMOPMA et FMOBMA en présence de CPDB, à 70°C dans le toluène d_8 .

Hardy et al.³⁴ ont mis en évidence une diminution de la vitesse de polymérisation de monomères acrylates de carboxyferrocène lorsque la longueur de la chaîne alkyle présente entre le groupement carboxyferrocène et la fonction acrylate augmentait. Dans notre étude, les résultats présentés dans le Tableau II-3 mettent en évidence des variations de k_p qui semblent dépendre du nombre pair ou

impair d'atomes de carbone dans l'espaceur. Une constante globale de vitesse de polymérisation du FMOPMA supérieure à celle du FMOEMA et du FMOBMA est observée. Cette valeur est identique à celle du FMMA ($k_g = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). De plus, la consommation en CPDB estimée en RMN ^1H est non complète puisqu'elle varie de 60% à 90%, avec des variations également dépendantes du nombre pair ou impair de carbone dans la chaîne alkyle latérale (Annexe 3). Au vu de ces résultats, il aurait peut-être été intéressant de synthétiser un autre monomère à cinq atomes de carbone dans la chaîne alkyle afin de confirmer cette hypothèse.

Tableau II-3. Valeurs des constantes globales de vitesse d'homopolymérisation en présence de CPDB, à 70°C dans le toluène- d_8 .

Monomère	FMOEMA	FMOPMA	FMOBMA
$k_g(\times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$	0,8	1	0,4

*Valeurs calculées à partir des pentes des droites $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (Figure II-11 en Annexe 2).

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de valeurs des constantes globales de vitesse d'homopolymérisation de monomères à base de ferrocène. Toutefois, Hardy et al.⁴⁹ ont montré que, dans le cas des monomères de type acrylate de 1-ferrocénylalkyle, la longueur de la chaîne alkyle ralentit la cinétique de polymérisation à cause de contraintes stériques (Figure II-7).

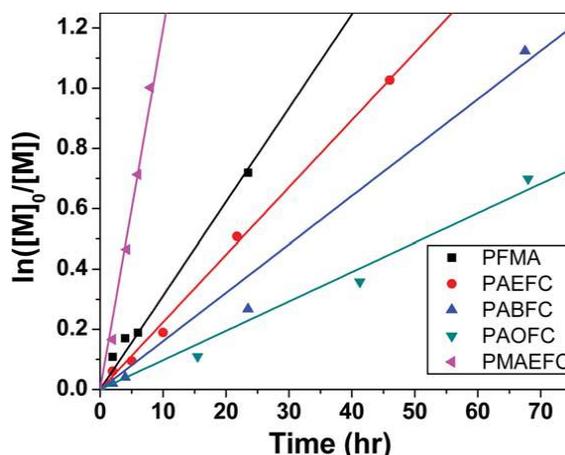


Figure II-7. Évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps en présence de Cu(I)Cl , bpy pour l'homopolymérisation du pFMA (■), pAEFC (●), pABFC (▲), pAOFC (▼) et pMAEFC (▼) à 90°C dans le toluène.³⁹

Dans notre cas, tous nos monomères (FMMA, FMOEMA, FMOPMA, FMOBMA) sont réactifs par le procédé RAFT et ont des vitesses de polymérisation beaucoup plus rapides que celles obtenues par Hardy et al.³ pour des acrylates de 1-ferrocénylalkyle. Les valeurs de M_n des homopolymères purifiés,

déterminées par TD-SEC, sont proches de celles obtenues par RMN ^1H en fin de polymérisation (Tableau II-4).

Tableau II-4. Valeurs des masses molaires moyennes en nombre et de l'indice de polymolécularité (\mathcal{D}) du pFMOEMA, pFMOPMA et du pFMOBMA.

Homopolymère	Conversion ^a (%)	X_n^{RMN} b	X_n^{TD-SEC} c	M_n^{RMN} ^d (g/mol)	M_n^{TD-SEC} ^e (g/mol)	\mathcal{D}	Réplicats	dn/dc
pFMOEMA	99	43	59	14400	19400	1,2	1	0,1078
pFMOPMA	99	52	40	18000	13800	1,2	3	0,104
pFMOBMA	89	47	44	16800	15700	1,4	2	0,136

^aCalculée selon l'Eq II-4

^bCalculée selon l'Erreur ! Source du renvoi introuvable.

^cCalculée selon l'Eq II-7

^dCalculée par RMN ^1H selon l'Eq II-5

^eDéterminée par TD-SEC pour le polymère purifié

3.4.2. Effet de la présence d'une ramification

L'effet de la présence d'une ramification sur la chaîne alkyle située entre le groupement alcoxyferrocène et la fonction polymérisable est étudié en comparant les cinétiques et le contrôle de la polymérisation du FMOMEMA et du FMOPMA.

La comparaison de la cinétique de polymérisation de l'homopolymère pFMOPMA et pFMOMEMA révèle une différence qui est liée à la structure chimique des deux composés (Figure II-8). En effet, au bout de cinq heures de polymérisation un taux de conversion de 100% est obtenu pour le composé FMOMEMA alors que pour le composé FMOPMA, cette valeur est obtenue au bout de 15h de polymérisation. Cette différence est sans doute liée à la ramification du composé FMOMEMA qui se manifeste par une meilleure solubilité du composé durant le processus de polymérisation. Le fait d'atteindre 100% de conversion au bout de cinq heures de polymérisation est un avantage en termes de temps et pour la synthèse de différents copolymères. L'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps montre que la polymérisation est du premier ordre par rapport au monomère FMOMEMA et que la concentration des radicaux est constante durant le processus de polymérisation jusqu'à des taux de conversion élevés de 91%.

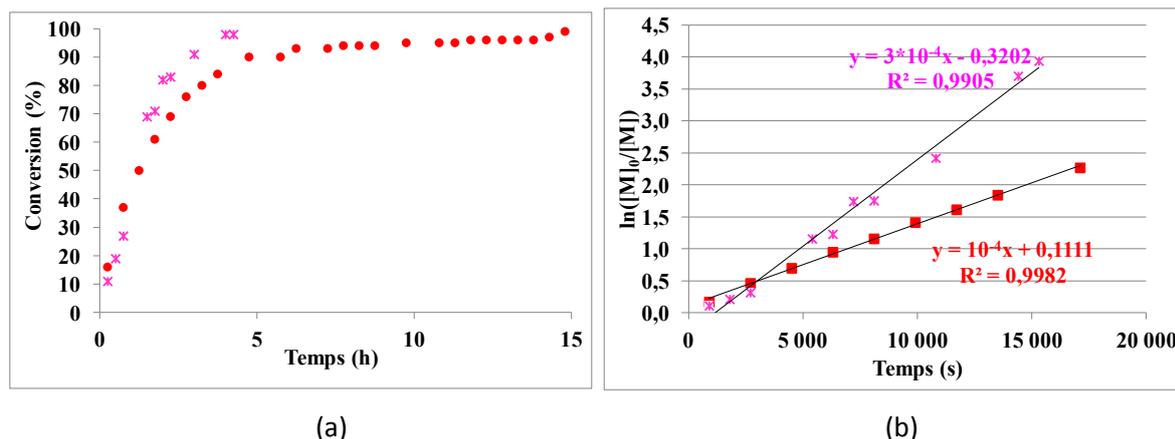


Figure II-8. Évolution de (a) la conversion et (b) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps en présence de CPDB pour l'homopolymérisation du FMOMEMA et FMOPMA, à 70°C dans le toluène d_6 .

Le monomère FMOMEMA, porteur d'une chaîne alcoxy ramifiée, présente une constante globale de polymérisation ($k_g = 3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) trois fois supérieure au FMOPMA (ou au FMMA) et supérieure au FMOEMA et FMOBMA (Annexe 2). Le polymère obtenu présente une valeur de M_n^{TD-SEC} de 23200 g/mol avec une faible valeur de \mathcal{D} (1,16).

3.5. Bilan

Tous les monomères synthétisés sont réactifs par le procédé RAFT. Aucun effet électronique direct n'a été souligné sur les cinétiques de polymérisation. Seul l'encombrement stérique et l'affinité des macromolécules avec le solvant de polymérisation semblent affecter les cinétiques. Par conséquent, les cinétiques semblent être régies plus spécifiquement par la conformation qu'adoptent les chaînes polymères en croissance en fonction de la longueur de la chaîne latérale pour un solvant donné. A ce jour, deux questions restent en suspens : (i) les monomères porteurs d'une chaîne latérale alcoxy avec un nombre de carbone impair polymérisent-ils plus rapidement que ceux porteurs d'une chaîne latérale avec un nombre de carbone pair ? (ii) La conformation de l'espèce réactive influence-t-elle sa réactivité ? Pour répondre à ces deux questions, une étude en modélisation moléculaire pourrait être menée sur l'addition de quelques unités monomères sur un centre actif radicalaire et pourrait faire l'objet de perspectives à ce travail.

4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BASE DE FERROCÈNE

Après avoir homopolymérisé les cinq monomères, l'étape suivante consiste à ajouter, par voie séquentielle, un second monomère pour préparer des copolymères diblocs par le procédé RAFT. Cette voie séquentielle permet de polymériser un premier monomère avec un taux de conversion proche de 100%, puis dans un deuxième temps, d'ajouter le deuxième monomère dans le milieu. Le premier

bloc doit cependant avoir certaines caractéristiques telles qu'une constante de transfert élevée et qu'il soit un bon groupement partant par rapport au second bloc.^{174,175}

Dans la littérature, nous avons pu noter que les polymères à base de ferrocène présentent des températures de transition vitreuse élevées⁴², ce qui peut conduire à l'apparition de craquelures lors de la formation d'un film. Afin d'améliorer les propriétés filmogènes des revêtements qui seront élaborés à partir de ces copolymères diblocs, nous avons choisi le méthacrylate de lauryle (LM) comme co-monomère pour notre deuxième bloc (Schéma II-15). Le choix du pLM se justifie par la faible température de transition vitreuse mais aussi par sa faible énergie de surface de l'homopolymère correspondant.¹⁷⁶

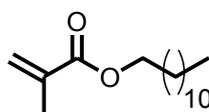


Schéma II-15. Structure chimique du méthacrylate de lauryle (LM).

Afin de connaître l'ordre de polymérisation entre les deux blocs, le LM est homopolymérisé par le procédé RAFT selon la procédure utilisée pour les monomères à base de ferrocène. Un suivi cinétique de l'homopolymérisation du LM est effectué en présence de CPDB, à 70 °C dans le toluène deutéré.

4.1. Homopolymérisation du méthacrylate de lauryle (LM)

Le suivi de l'homopolymérisation du LM montre qu'au bout de 8h de polymérisation, un taux de conversion de 95%, comparable aux monomères à base de ferrocène, est obtenu (Figure II-9). L'absence d'un déplacement chimique des protons aromatiques du CTA lorsque celui-ci est situé aux extrémités de chaînes ne nous permet pas de suivre l'évolution des masses molaires au cours du temps par RMN ¹H. Toutefois, le pLM préparé présente une masse molaire M_n^{TD-SEC} de 15000 g/mol (avec $M_n^{th}=10000$ g/mol) et une distribution étroite des masses molaires (\mathcal{D} égal à 1,2). Ainsi, nous avons choisi de polymériser en premier lieu les monomères à base de ferrocène suivi de l'ajout du LM pour obtenir les copolymères diblocs.

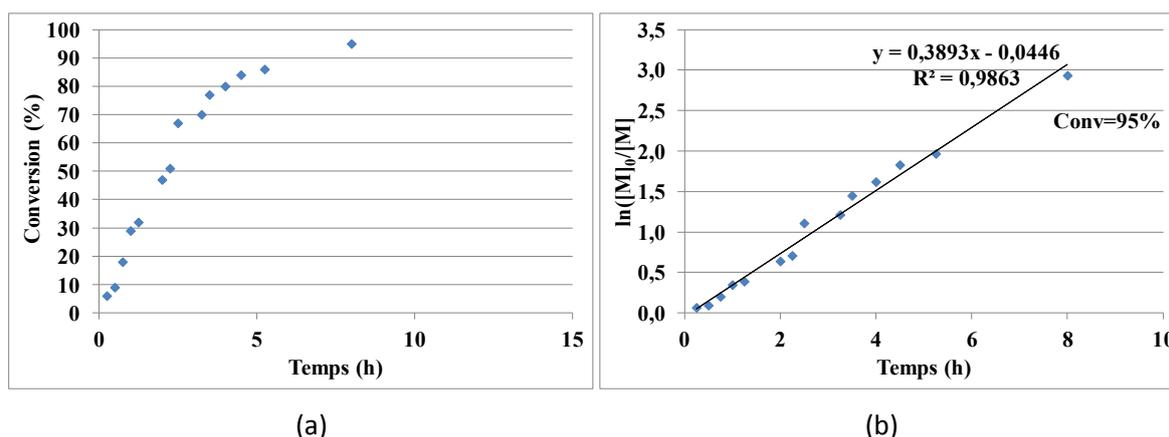


Figure II-9. Évolution de (a) la conversion et (b) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps en présence de CPDB pour l'homopolymérisation du LM à 70°C dans le toluène d_8 .

4.2. Copolymérisation

Divers copolymères diblocs à base de FMMA, FMOPMA, FMOBMA et FMOMEMA, d'une masse molaire théorique M_n^{th} de 10000 g/mol, sont préparés via le procédé RAFT (Schéma II-16). Seul le copolymère pFMOEMA-*b*-pLM n'a pas été synthétisé. Les spectres RMN 1H des divers copolymères préparés sont regroupés dans le chapitre V.

Les caractéristiques de l'ensemble des copolymères synthétisés sont reportées dans le Tableau II-5.

Les résultats mettent en évidence des conversions en monomère supérieures à 80% pour le premier bloc alors que celle du deuxième bloc n'a pas pu être déterminée à cause d'un mélange des pics du premier bloc qui se superposent à ceux du deuxième bloc. La composition molaire des unités monomères dans les copolymères préparés est proche de 50% pour l'unité à base de ferrocène et de 50% pour l'unité LM. L'ensemble des copolymères diblocs préparés ont des valeurs de M_n^{TD-SEC} supérieures à celles attendues avec des indices de polymolécularité inférieurs à 1,6. D'une manière générale, les indices de polymolécularité des copolymères sont légèrement plus élevés que ceux des homopolymères correspondants.

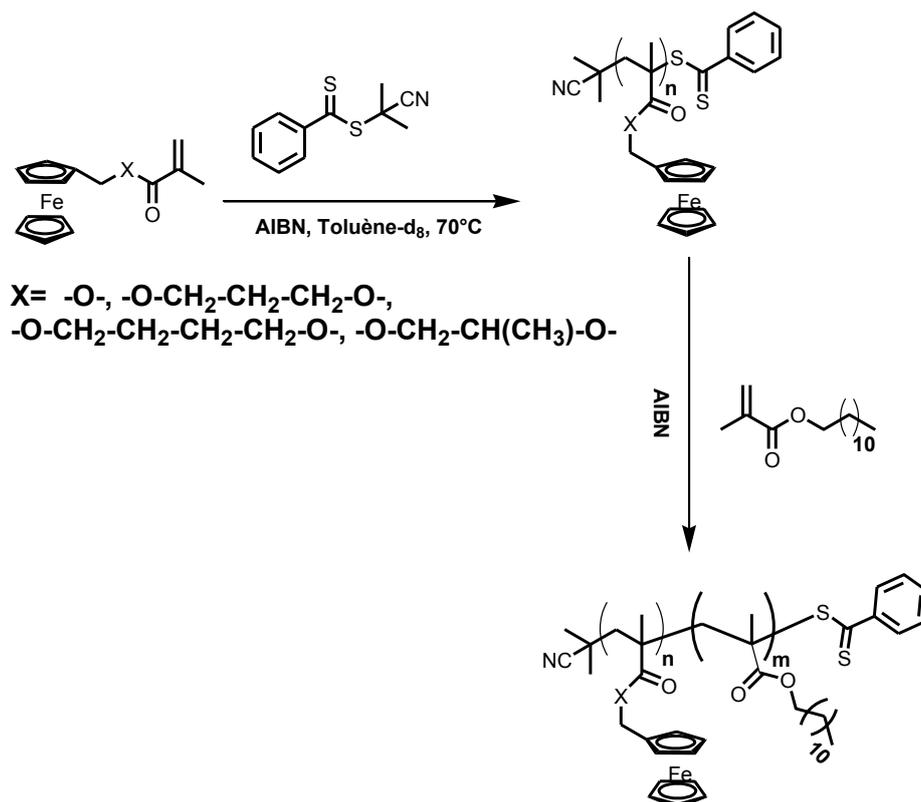


Schéma II-16. Synthèse des copolymères diblocs pFMMA-*b*-pLM, pFMOPMA-*b*-pLM, pFMOBMA-*b*-pLM, pFMOMEMA-*b*-pLM par le procédé RAFT.

Tableau II-5. Récapitulatif des caractéristiques des copolymères diblocs préparés. M1 = monomère à base de ferrocène, M2 = LM.

Copolymère	Conversion (%)	Pourcentage molaire (%) RMN		M_n (g/mol) 1 ^{er} bloc			M_n^{TD-SEC} (g/mol) dibloc	\bar{D}	dn/dc
		Unité M1	Unité M2	Calc.	RMN ¹ H	TD-SEC			
pFMMA- <i>b</i> -pLM	85	43	57	4600	7100	12800	17000	1,3	0,105
pFMOPMA- <i>b</i> -pLM	94	54	46	5500	7900	15000	20200	1,2	0,086
pFMOBMA- <i>b</i> -pLM	91	37	63	5400	10300	10000	20700	1,5	0,097
pFMOMEMA- <i>b</i> -pLM	99	45	55	5800	-	12200	23200	1,16	0,100

La Figure II-10 montre la superposition des chromatogrammes TD-SEC (Signal RI) du premier bloc formé et du copolymère dibloc correspondant. Le pic chromatographique correspondant au premier bloc se déplace vers les temps de rétention plus courts avec un maintien d'une distribution des masses molaires étroite pour l'ensemble des copolymères. Cependant, pour le copolymère pFMMA-

b-pLM, un épaulement beaucoup plus prononcé par rapport aux autres copolymères diblocs apparaît vers un temps de rétention plus élevé caractéristique du macro-monomère FMMA.

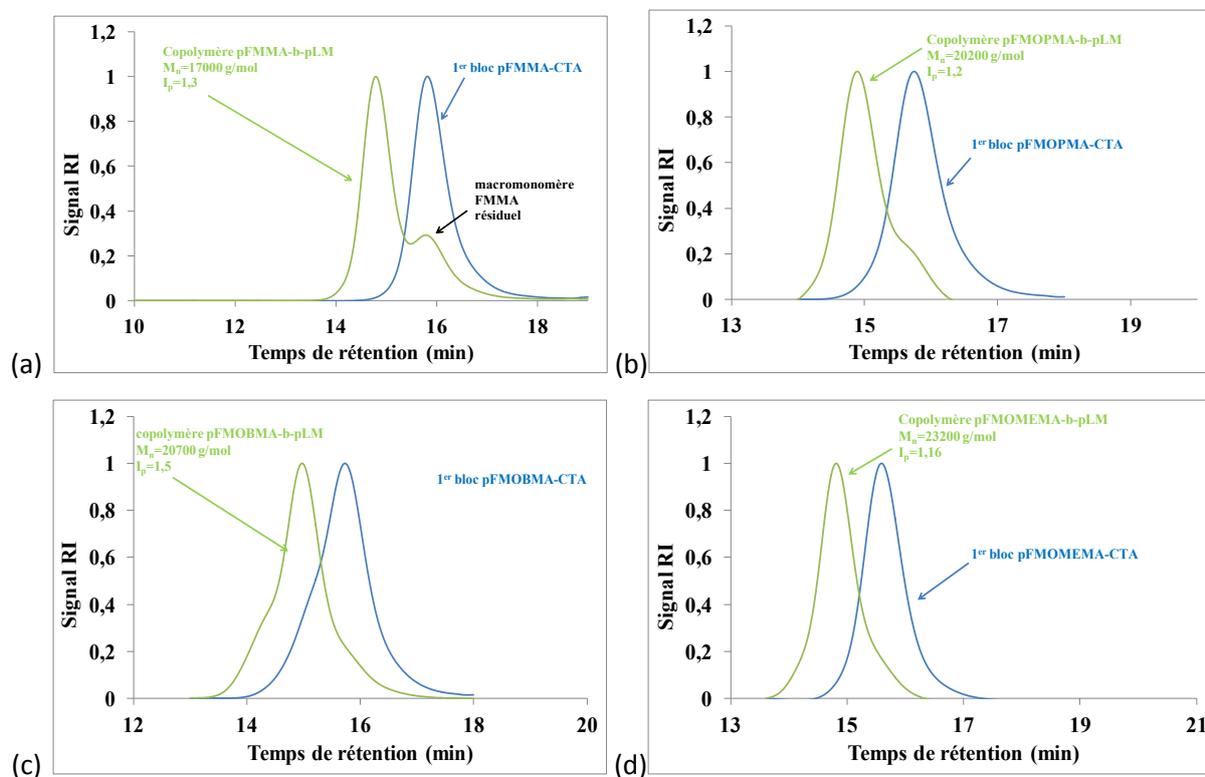


Figure II-10. Chromatogrammes TD-SEC (Signal RI) obtenus lors de la synthèse du copolymère dibloc (a) pFMMA-*b*-pLM (50/50), (b) pFMOPMA-*b*-pLM (50/50), (c) pFMOBMA-*b*-pLM (50/50) et (d) pFMOMEMA-*b*-pLM (50/50), avec $M_n^{th}=10000$ g/mol. enlever le Mn sur le schéma C)

Dans tous les cas, un épaulement vers des temps de rétention élevés est cependant observé sur le signal RI de la plupart des copolymères diblocs. Ce dernier correspond au macro-CTA résiduel de départ. La purification par précipitation dans le méthanol ne permet pas d'éliminer les chaînes du premier bloc qui n'ont pas réagi. La masse molaire moyenne en nombre déterminée par TD-SEC ne correspond pas exactement à celle du copolymère dibloc attendu. La valeur de la masse molaire du dibloc est obtenue en intégrant aussi la partie comportant le macromonomère résiduel. La quantité de macromonomère résiduel n'a pas été évaluée.

Les masses molaires obtenues pour les homopolymères (premiers blocs) et pour les copolymères correspondants sont plus élevées que les valeurs théoriques. Ces résultats peuvent s'expliquer par la faible consommation de l'agent de transfert (CPDB) dès la formation du premier bloc (Annexe 3) et peut-être par des réactions de terminaison. On pourrait aisément se poser la question de savoir si toutes les chaînes possèdent un agent de transfert en bout de chaîne ? Sur les chromatogrammes obtenus en TD-SEC, il est clairement visible que certaines chaînes (non quantifiées) ne sont pas

réactivées car un épaulement vers les temps de rétention élevés est observé. Le fait de n'avoir pas précipité le premier bloc, afin de garder son activité, peut avoir son importance au vu des résultats obtenus. Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé d'exemples similaires afin de mieux comprendre l'origine de ces masses molaires élevées autrement qu'un retard au contrôle. Nous ne pensons pas qu'il puisse s'agir de l'encombrement lié au groupement ferrocène ou de réactions de transfert liées au solvant, car la littérature n'en fait pas allusion pour la synthèse des copolymères ou des homopolymères métallocènes. L'agent de transfert utilisé dans notre étude est-il le plus adapté ? Il serait peut-être envisageable de changer d'agent de transfert, de faire varier la température de la réaction ainsi que la valeur du rapport des concentrations entre l'agent de transfert et l'AIBN.

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des monomères en utilisant différentes méthodes. Ensuite, nous avons montré le caractère contrôlé de la polymérisation du FMMA, FMOEMA, FMOPMA, FMOBMA et FMOMEMA par le procédé RAFT. Des taux de conversion supérieurs à 80% ont été obtenus pour l'ensemble des monomères au bout de quinze heures de réaction. Bien que les masses molaires obtenues soient supérieures à la valeur théorique, le caractère contrôlé de ces copolymères a été démontré. Aucun effet électronique du ferrocène n'a été souligné sur les cinétiques de polymérisation. Seul l'encombrement stérique et l'affinité des macromolécules avec le solvant de polymérisation semblent affecter les cinétiques.

Divers copolymères diblocs à base de FMMA, FMOPMA, FMOBMA et FMOMEMA ont été préparés via le procédé RAFT en ajoutant dès la formation du premier bloc le méthacrylate de lauryle. La composition molaire des unités monomères dans les copolymères préparés est proche de 50% pour l'unité à base de ferrocène et de 50% pour l'unité LM, comme attendu. L'ensemble des copolymères diblocs ont des valeurs de M_n^{TD-SEC} supérieures à celles attendues avec cependant des indices de polymolécularité inférieurs à 1,6.

Annexe 1 - Spectres RMN ^1H de l'homopolymérisation du FMOBMA

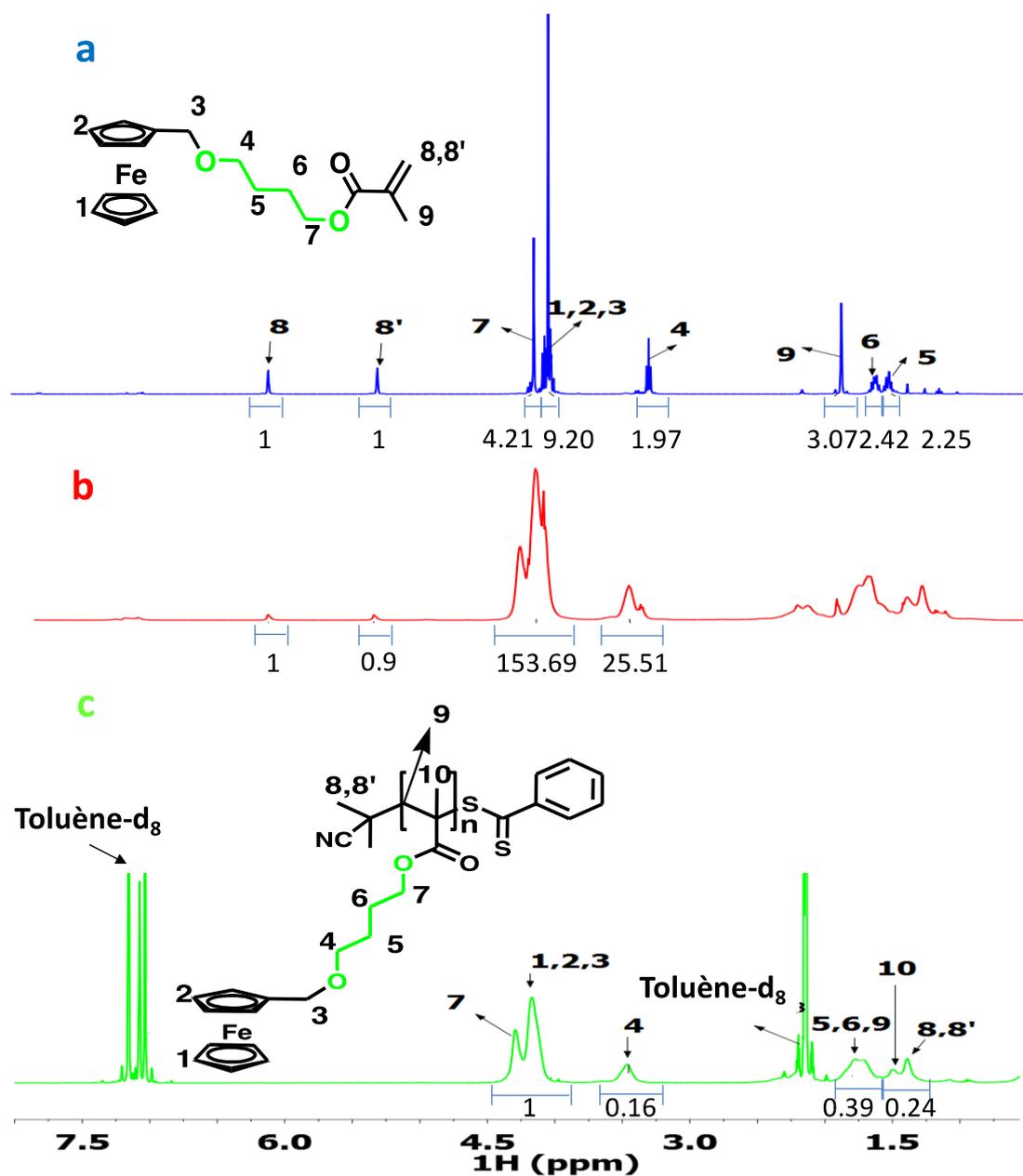


Figure II-11. Superposition des spectres RMN ^1H de la polymérisation du FMOBMA : monomère (a, bleu), polymère non purifié (b, rouge) et polymère purifié (c, vert).

Annexe 2 - Détermination des constantes globales de vitesse de polymérisation

1- Théorie

La détermination des constantes globales a été réalisée afin de mettre en évidence l'effet du CPDB sur la polymérisation des cinq monomères utilisés dans notre étude. Sachant que la vitesse de polymérisation (V_p) s'écrit de la même façon aussi bien pour la polymérisation radicalaire conventionnelle que contrôlée et en considérant que le nombre de monomères intervenant dans la phase d'amorçage est négligeable par rapport au nombre de monomères qui interviennent dans les réactions de propagation (Matyjaszewski, K. ; Davis, T. P. Handbook of Radical polymerization ; John Wiley & Sons Inc, 2002), l'Eq II-8 s'écrit de la façon suivante :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p * [M] * [P_n^*]$$

Eq II-8

Où k_p , la constante globale de vitesse de propagation, $[M]$ la concentration en monomère et $[P_n^*]$ la concentration en radicaux dans le milieu.

D'après le principe de l'état quasi-stationnaire, la vitesse d'apparition des radicaux est égale à la vitesse de disparition des radicaux par des réactions de terminaison, et la concentration d'espèces radicalaires devient constante dans le milieu, d'où :

$$2fk_d[A] = 2k_t[P_n^*][P_n^*]$$

Avec $[A] = [A]_0 * e^{-k_d t}$

Où k_d la constante de vitesse de décomposition de l'amorceur, f la constante d'efficacité de l'amorceur, $[A]$ la concentration instantanée de l'amorceur, $[A]_0$ et k_t la concentration initiale de l'amorceur et la constante de vitesse de terminaison.

Ce qui revient à écrire :

$$[P_n^*] = \frac{(fk_d * [A])^{1/2}}{k_t} = \frac{(fk_d[A]_0 e^{-k_d t})^{1/2}}{k_t}$$

L'équation 8 devient :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p * [M] \frac{(fk_d[A]_0 e^{-k_d t})^{1/2}}{k_t}$$

En supposant que la concentration en amorceur est constante, on peut écrire :¹⁷⁷

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p \frac{(fk_d[A]_0)^{1/2}}{k_t} * t$$

Les valeurs des constantes globales de vitesse de polymérisation (k_g) sont calculées à partir des pentes de chacune des droites $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = f(t)$.

Annexe 3 - Efficacité du CPDB

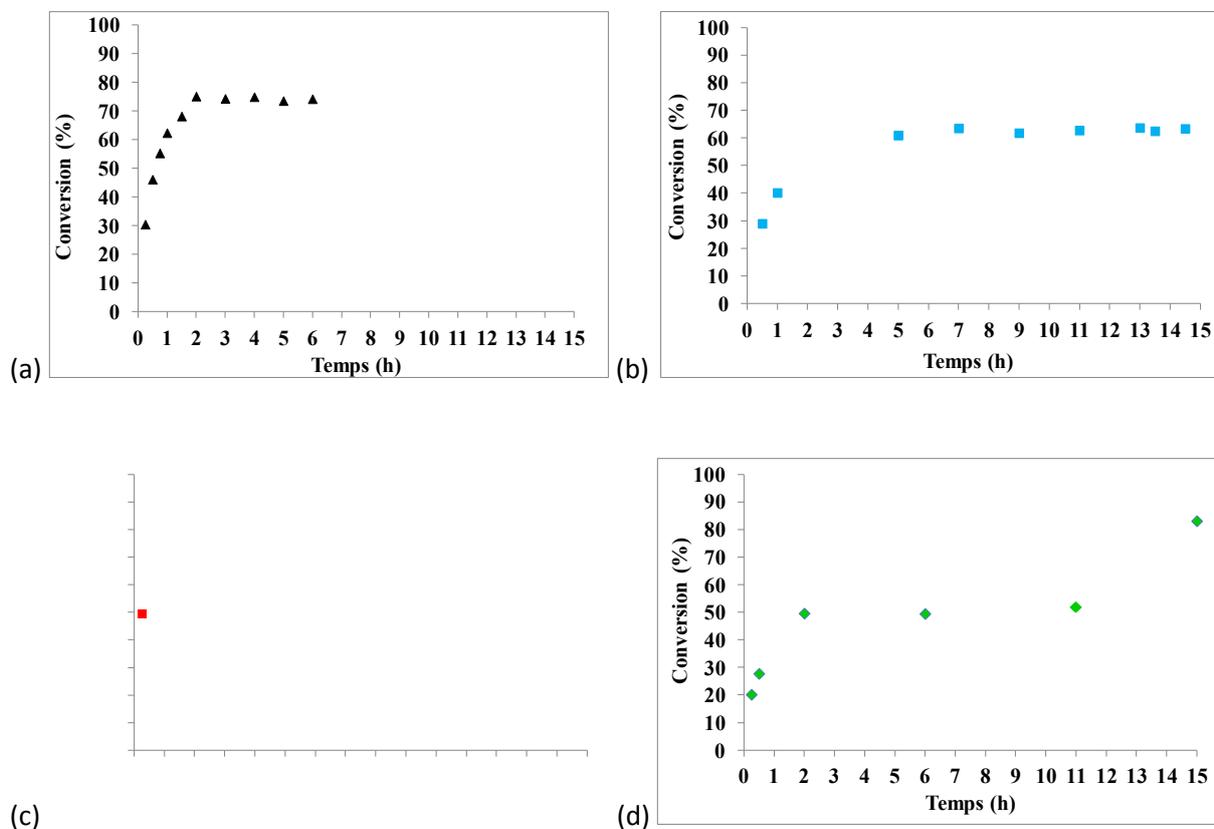


Figure II-12. Conversion du CPDB au cours du temps (a, ▲) pour le FMMA, (b, ■) FMOEMA, (c, ■) FMOPMA et (d, ◆) FMOBMA.

Chapitre III

**Caractérisations électrochimiques des
monomères, propriétés thermiques et redox
des polymères**

SOMMAIRE

1. Introduction.....	81
2. Propriétés thermiques des polymères	82
2.1. Température de transition vitreuse	82
2.1.1. Homopolymères à base de ferrocène	82
2.1.2. Copolymères diblocs à base de ferrocène	83
2.2. Température de dégradation thermique	84
2.2.1. Comparaison de la stabilité thermique du pFMA et du pMA préparés par le procédé RAFT	85
2.2.2. Comparaison de la stabilité thermique des homopolymères à base de ferrocène ..	87
2.2.3. Comparaison de la stabilité thermique des copolymères à base de ferrocène	89
2.3. Bilan.....	92
3. Propriétés électrochimiques des polymères en solution.....	93
3.1. Électrochimie des monomères.....	93
3.2. Électrochimie des homopolymères sur platine et carbone vitreux	97
3.3. Électrochimie des copolymères diblocs	101
4. Conclusion	105

1. INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur les caractérisations électrochimiques des monomères, polymères ainsi que les propriétés thermiques des polymères synthétisés. Tout d'abord, les homo- et co-polymères sont étudiés par calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Cette technique permet d'estimer la (ou les) température(s) de transition vitreuse des polymères synthétisés. Puisque les polymères synthétisés seront utilisés en tant que revêtements, leur propriété filmogène est observée et reliée notamment à leur(s) température(s) de transition vitreuse. Par la suite, leur stabilité thermique est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les propriétés électrochimiques des monomères, homo- et co-polymères préparés sont étudiées en solution par voltampérométrie cyclique pour vérifier d'une part, la compatibilité en milieu aqueux dans la gamme de $(- 500 < E_{ox} < 800 \text{ mV vs ECS})$ et d'autre part, que l'on a un système réversible électrochimiquement sans libération de sous-produits. Dans chaque étude, l'effet de l'espaceur est discuté.

2. PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES POLYMÈRES

2.1. Température de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuses (T_g) des homopolymères et copolymères ont été déterminées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). La procédure utilisée est répertoriée dans le chapitre V.

2.1.1. Homopolymères à base de ferrocène

Plusieurs études réalisées sur des polymères à base de ferrocène¹, ruthénocène¹⁷⁸ et cobaltocène¹⁷⁹ ont montré que ces polymères ont des T_g très élevées. Les valeurs des T_g des homopolymères synthétisés dans le chapitre II, obtenues à partir des thermogrammes DSC (Figure III-1), sont regroupées dans le Tableau III-1.

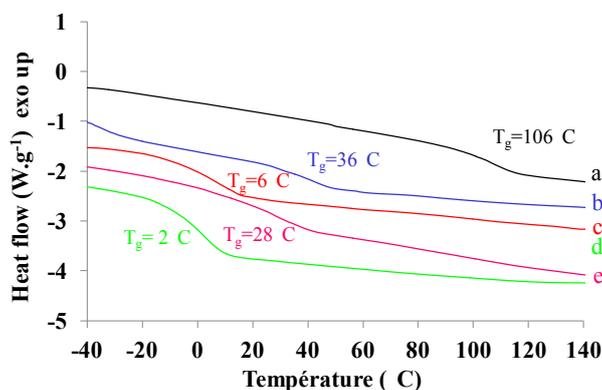


Figure III-1. Thermogrammes DSC des homopolymères à base de ferrocène (a) pFMMA, (b) pFMOEMA, (c) pFMOPMA, (d) pFMOBMA et (e) pFMOMEMA.

Les résultats obtenus montrent que la longueur de la chaîne alkyle et la ramification de cette dernière influencent la mobilité de la chaîne principale et font ainsi varier la T_g . En comparant les homopolymères pFMOEMA, pFMOPMA et pFMOBMA, de masses molaires proches, on remarque que, lorsque la longueur de la chaîne latérale augmente, la valeur de la T_g diminue. Ceci est dû au fait que l'effet stérique exercé par le groupement latéral diminue avec une augmentation de la chaîne alkyle linéaire. Une étude réalisée par Hardy et al.¹ a permis d'arriver à la même conclusion, à savoir que la longueur de la chaîne alkyle réduit la barrière énergétique de rotation et par conséquent entraîne une baisse de la T_g . L'absence de la chaîne alcoxy dans le pFMMA conduit à une valeur élevée de la T_g (proche de 100°C) par rapport aux autres polymères. Il en est de même pour le pFMOMEMA, où la ramification entraîne une augmentation de gêne stérique par rapport au pFMOPMA. La comparaison des homopolymères pFMOMEMA et pFMOEMA montre que la T_g du pFMOMEMA est inférieure à celle du pFMOEMA. Ce résultat est en contradiction avec celui obtenu

entre le polyéthylène et le polypropylène.¹⁸⁰ En effet, le changement de l'hydrogène dans le polyéthylène par le groupement méthyle augmente la T_g dans le cas du polypropylène. A la différence du pFMMA, les quatre autres homopolymères ont des T_g inférieures ou proches de la température ambiante (Figure III-1). Par comparaison avec un poly (2-(méthacryloyloxy)éthyl ferrocèncarboxylate) (pFCEMA) de M_n^{RMN} égal à 21700 g/mol et de T_g égale à 70°C¹, le pFMOEMA avec un groupe espaceur de type alcoxy présente une mobilité de la chaîne latérale plus grande (T_g égale à 36°C, M_n^{RMN} égal à 19400 g/mol). Le pLM présente quant à lui une valeur de T_g de -44°C.

Durant la rédaction du manuscrit, seul trois monomères étaient disponibles pour l'évaluation des propriétés filmogènes. Parmi les trois homopolymères, seul le pFMMA révèle la présence de craquelures après séchage alors que les deux autres homopolymères (pFMOEMA et pFMOPMA) montrent qu'ils disposent de bonnes propriétés filmogènes comme le montre la Figure III-2. La présence de craquelures se manifeste par une T_g plus élevée pour l'homopolymère pFMMA.

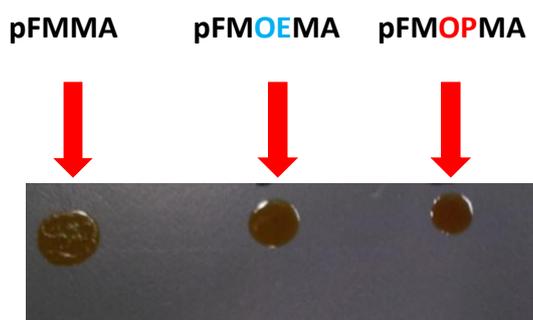


Figure III-2. Évaluation des propriétés filmogènes des homopolymères.

Tableau III-1. Valeurs des températures de transition vitreuse d'homopolymères méthacryliques à base de ferrocène et du pLM.

Polymères	M_n^{TD-SEC} (g/mol)	T_g (°C)
pFMMA	20400	106
pFMOEMA	19400	36
pFMOMEMA	21000	28
pFMOPMA	13800	6
pFMOBMA	15700	2
pLM	15000	-44

2.1.2. Copolymères diblocs à base de ferrocène

Comme pour les homopolymères à base de ferrocène, les T_g des copolymères diblocs à base de ferrocène sont déterminées à partir de thermogrammes DSC (Tableau III-2). Le pLM a été choisi

comme deuxième bloc pour sa faible valeur de T_g (-44°C) afin d'obtenir des revêtements avec de bonnes propriétés filmogènes.

Tableau III-2. Valeurs des températures de transition vitreuse des copolymères diblocs préparés.

Nom	T_g ($^\circ\text{C}$)	
	T_{g1} (pLM)	T_{g2}
pFMMA- <i>b</i> -pLM	-46	94
pFMOPMA- <i>b</i> -pLM	-46	3
pFMOMEMA- <i>b</i> -pLM	-50	50
pFMOBMA- <i>b</i> -pLM	-44	3

Les quatre copolymères à savoir : pFMMA-*b*-pLM, pFMOPMA-*b*-pLM, pFMOBMA-*b*-pLM et pFMOMEMA-*b*-pLM présentent deux T_g distinctes, démontrant une possible séparation de phases entre les deux blocs. Enfin, les films formés sont filmogènes comme le montre la Figure III-3.

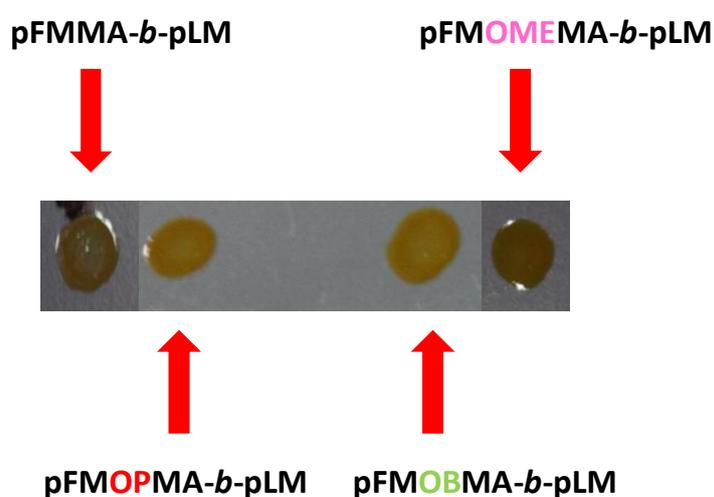


Figure III-3. Évaluation des propriétés filmogènes des copolymères diblocs.

2.2. Température de dégradation thermique

Dans ce paragraphe, la dégradation thermique des polymères méthacryliques à base de ferrocène est étudiée. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée ici pour estimer la composition massique des copolymères diblocs préparés. Afin de mieux comprendre les thermogrammes ATG des copolymères, une première étude de dégradation thermique des homopolymères est réalisée.

L'influence de la longueur de la chaîne latérale sur la stabilité thermique des homopolymères et copolymères est discutée. Toutes les expériences sont réalisées avec une vitesse de 10 K/min sous atmosphère oxydante (air).

2.2.1. Comparaison de la stabilité thermique du pFMMA et du pMMA préparés par le procédé RAFT

Dans notre étude, nous avons trouvé nécessaire de mettre en relief, la comparaison d'un pFMMA et d'un pMMA afin d'évaluer, dans un premier temps, l'influence du groupement ferrocène sur le mécanisme de dégradation thermique d'un polymère méthacrylique. Dans la littérature, la stabilité thermique et le mécanisme de dégradation de polymères (méth)acryliques porteurs de groupes ferrocényles ont été peu étudiés. De plus, seule la dégradation thermique sous gaz inerte d'un pMMA obtenu par le procédé RAFT est rapportée dans la littérature¹⁸¹ en utilisant le CPDB comme agent de transfert. Nous nous appuyons donc sur des travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire MAPIEM, non publiés à ce jour, pour comparer la dégradation thermique du pFMMA au pMMA sous air, tous deux synthétisés par le procédé RAFT en présence de CPDB.

Avant toute chose, il est nécessaire de rappeler qu'au cours d'une polymérisation radicalaire par désactivation réversible, différentes espèces peuvent se former (Schéma III-1). Majoritairement, des macromolécules de type **1** sont formées. Ces macromolécules dites "dormantes" peuvent se retrouver avec une proportion plus faible de macromolécules portant en bout de chaîne des extrémités insaturées et saturées provenant de réactions de terminaison par dismutation (**2** et **3**). Des réactions de terminaison par recombinaison peuvent également avoir lieu (**4**) conduisant à la formation de liaisons "tête-tête". La dépolymérisation de ces différentes espèces (**1**, **2**, **3** et **4**) présentes dans le milieu ou bien formées au cours de la dégradation thermique, est amorcée (i) à partir de la rupture de la liaison C-S de l'extrémité dithiobenzoate, (ii) à partir de la rupture de la liaison "tête-tête", (iii) à partir des extrémités de chaînes insaturées ou saturées par transfert, (iv) par élimination des groupements latéraux et/ou (v) par scission aléatoire (Chapitre 1). Ces différents mécanismes sont rencontrés chronologiquement à des températures croissantes.

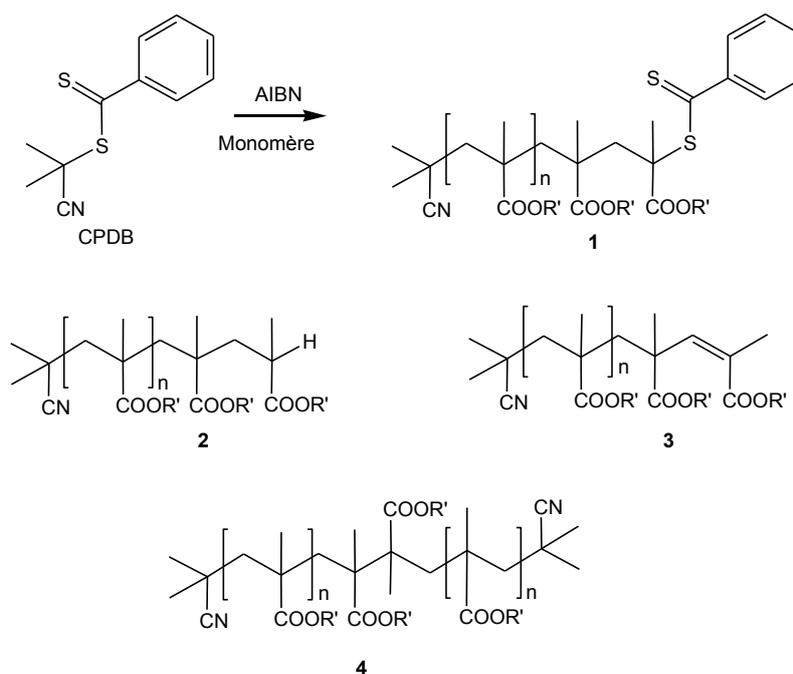


Schéma III-1. Structure générale des macromolécules formées lors d'une polymérisation radicalaire par désactivation réversible.

La Figure III-4 met en évidence un mécanisme de dégradation thermique proche pour le pFMMA et le pMMA. La première étape, située entre 180 et 256°C, est associée à une perte de masse de 0,8% pour le pMMA et de 3,6% pour le pFMMA. D'après les travaux de Bressy et al.¹³⁶, la première étape est associée à l'homolyse des extrémités de chaînes de type dithioester. La quantité du groupement dithiobenzoate est estimée à 1,5% dans le pMMA et à 1% dans le pFMMA d'après les valeurs de M_n^{TD-SEC} des homopolymères, confirmant que cette première étape est principalement due au départ des bouts de chaîne de type dithiobenzoate.

Deux autres étapes principales de dégradation sont visibles pour le pMMA vers 320°C et 330°C. Ces deux étapes correspondent à la dégradation des macromolécules amorcée par la présence d'insaturations aux extrémités et à la scission aléatoire des macromolécules. Les insaturations sont soit présentes dès la formation du polymère par des réactions de terminaison par dismutation, soit proviennent de l'homolyse des extrémités de type dithioester. Par rapport au mécanisme de dégradation d'un pMMA sous gaz inerte, les températures de dégradation des deux pics principaux sont plus faibles. Elles passent de 360°C et 395°C sous azote, à 320°C et 330°C sous air. Duong et al.¹⁸² ont également mis en évidence un décalage des deux pics principaux de dégradation vers des températures plus faibles lors de la dégradation sous air d'un pBMA porteur d'une extrémité de chaîne de type trithiocarbonate C-SCS₂SC₁₂H₂₅. Ce phénomène est expliqué par une réaction de l'oxygène sur les radicaux issus de l'homolyse de la liaison trithiocarbonate pour former des radicaux peroxydes plus stables qui inhibent toute étape de dépolymérisation amorcée par cette homolyse.

Toutefois, à plus hautes températures, ces radicaux se dégradent et accélèrent alors la dégradation du pBMA avec deux températures de dégradation principales plus faibles. Une accélération de la dégradation par scission de chaîne sous air ayant été rapportée également par Laachachi et al.¹⁸³ pour un pMMA préparé par voie radicalaire classique. L'interaction des macroradicaux générés avec l'oxygène réduit alors la stabilité thermique.

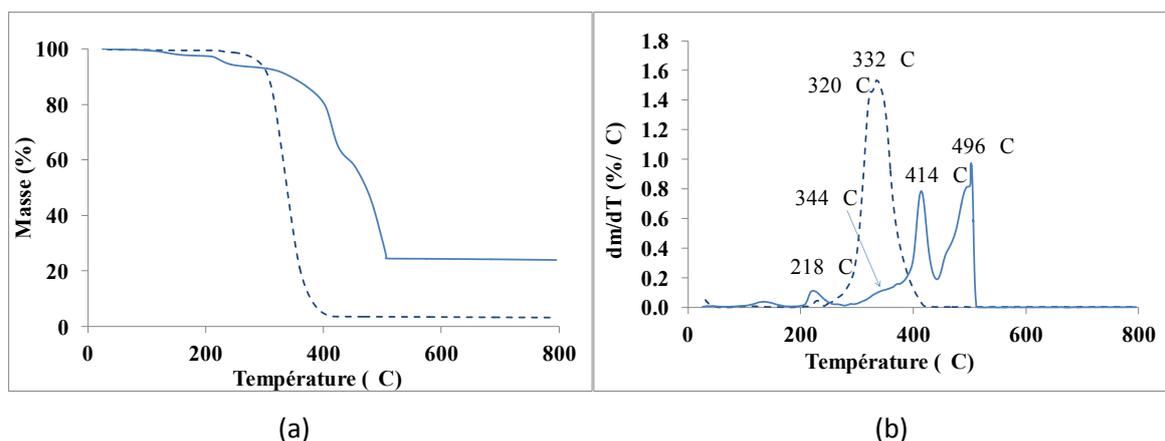


Figure III-4. Évolution (a) de la masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température du pFMMA (—) et du pMMA (---), sous air à 10K/min.

La dégradation thermique du pFMMA semble plus complexe avec au moins 4 étapes de dégradation. La première étape de dégradation à 218°C correspond à la dégradation du groupe dithioester en bout de chaîne, suivie d'une deuxième étape aux alentours de 344°C qui peut être attribuée à la dégradation des chaînes portant une liaison « tête – tête » formées lors de la polymérisation ou des étapes de dégradations précédentes. Un déplacement des températures maximales des deux étapes majoritaires de dégradation vers des valeurs plus élevées est observé par rapport au pMMA. Le pFMMA est plus stable thermiquement avec une dégradation atteignant son intensité maximale vers 414°C suivie d'un deuxième pic de dégradation vers 500°C. Au vu de ces résultats, cette différence de stabilité par rapport au pMMA peut être reliée à la présence du groupement ferrocène. De plus, on observe une quantité résiduelle de 3% pour le pMMA alors qu'elle est de 23,9% pour le pFMMA.

2.2.2. Comparaison de la stabilité thermique des homopolymères à base de ferrocène

Les thermogrammes ATG de tous les homopolymères à base de ferrocène présentent la même allure (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). En comparaison avec le pFMMA de référence, un pic de dégradation supplémentaire entre 250 et 350°C apparaît pour les homopolymères à espaceurs alcoxy suggérant un amorçage de la dégradation par les liaisons "tête-tête" et par les extrémités insaturées

formées au cours de la polymérisation ou un amorçage par élimination de groupes latéraux lorsque la longueur de l'espaceur augmente.

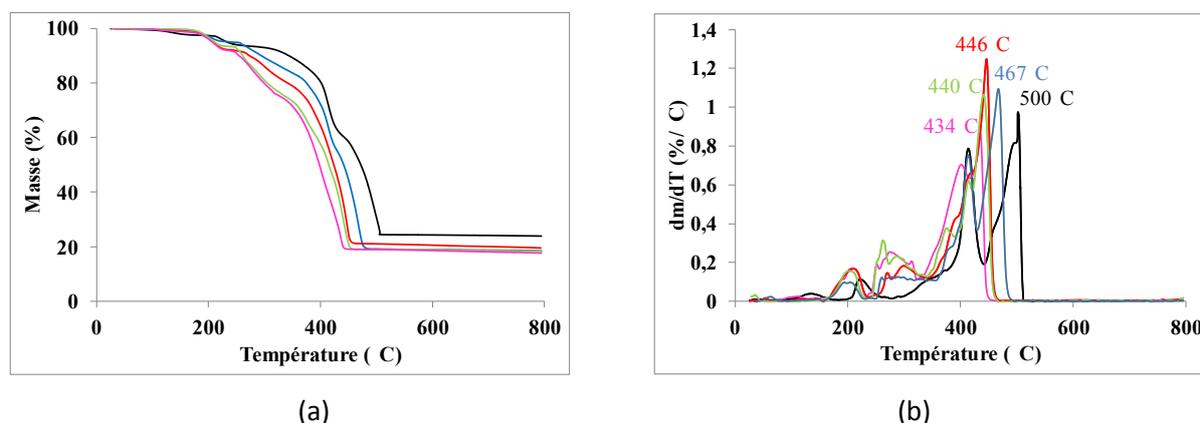


Figure III-5. Évolution (a) de la masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les homopolymères (—) pFMMA, $M_n \approx 20400$ g/mol, (—) pFMOEMA, $M_n \approx 19400$ g/mol, (—) pFMOPMA, $M_n \approx 13800$ g/mol, (—) pFMOBMA, $M_n \approx 15700$ g/mol, (—) pFMOMEMA, $M_n \approx 21000$ g/mol. Conditions : 10K/min, sous air.

Dans la gamme de température allant de 40°C à 160°C, on observe une dégradation de tous les homopolymères qui pourrait correspondre aux traces de solvants.¹²⁷ Les homopolymères pFMOEMA, pFMOPMA, pFMOBMA et pFMOMEMA amorcent leur dégradation à une température de 200°C correspondant à l'élimination de l'agent de transfert en bout de chaîne. Ce mécanisme de dégradation est appelé dépolymérisation du polymère alors que l'homopolymère pFMMA amorce son processus de dégradation à une température de 215°C. Entre 200 et 330°C, le processus de dégradation des homopolymères continue. Cependant, dans cette gamme de température, il n'y a aucun processus de dégradation de l'homopolymère pFMMA. Ce qui pourrait confirmer que cette étape est associée plutôt à la dégradation de la chaîne alkoxy. Enfin, entre 330 et 504°C, la dégradation des cinq homopolymères est toujours présente avec deux pics de dégradation. Les thermogrammes montrent que le pFMMA et le pFMOEMA sont légèrement plus stables que les trois autres homopolymères. Plus la chaîne est longue et plus le composé se dégrade rapidement. Le composé ramifié pFMOMEMA se dégrade beaucoup plus vite en comparaison avec les autres homopolymères (Tableau III-3).

Tableau III-3. Températures de dégradation sous air des homopolymères pFMMA, pFMOEMA, pFMOPMA, pFMOBMA et pFMOMEMA, synthétisés en présence de CPDB. T_{5%} correspond à la température pour laquelle 5% de perte de masse sont obtenus.

Homopolymère	pFMMA	pFMOEMA	pFMOPMA	pFMOMEMA	pFMOBMA
T _{5%} (°C)	233,5	234,9	208,5	206,0	209,7
T _{50%} (°C)	445,0	418,9	408,5	378,7	393,3

Le Tableau III-4 présente le pourcentage massique du fer contenu dans les homopolymères, estimé à partir du pourcentage résiduel obtenu à 800°C.

Tableau III-4. Pourcentage théorique et expérimental (ATG sous air) de fer contenu dans chaque homopolymère à base de ferrocène.

Homopolymère	% théorique Fe	% expérimental Fe (ATG)
pFMMA	19,71	23,9
pFMOEMA	17,07	18,5
pFMOPMA	16,37	19,6
pFMOBMA	15,73	18,4
pFMOMEMA	16,37	17,6

Les résultats théoriques diffèrent légèrement des résultats expérimentaux, avec des pourcentages massiques en fer légèrement plus élevés que les valeurs théoriques. Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation d'oxyde de fer car l'expérience est réalisée sous air.

2.2.3. Comparaison de la stabilité thermique des copolymères à base de ferrocène

L'allure générale des thermogrammes ATG est identique pour l'ensemble des copolymères diblocs, avec la présence de deux pertes de masse principales situées entre 185 et 256°C pour la première et entre 325 et 475°C pour la deuxième (Figure III-6).

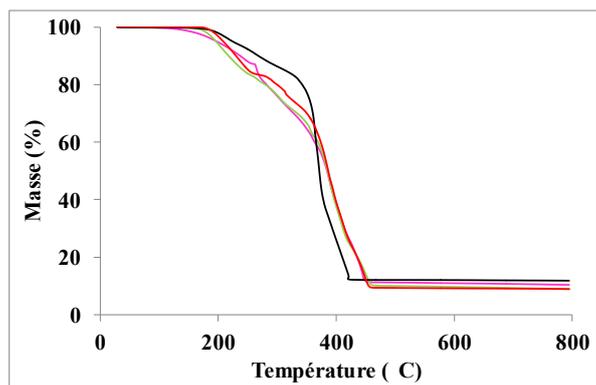


Figure III-6. Évolution de la masse en fonction de la température pour les homopolymères (—) pFMMA-*b*-pLM, $M_n \approx 17000$ g/mol, (—) pFMOPMA-*b*-pLM, $M_n \approx 20200$ g/mol, (—) pFMOBMA-*b*-pLM, $M_n \approx 20700$ g/mol, (—) pFMOMEMA-*b*-pLM, $M_n \approx 23200$ g/mol. Conditions : 10K/min, sous air.

Comme pour les homopolymères, le processus de dégradation est le même pour les quatre copolymères diblocs (pFMMA-*b*-pLM, pFMOPMA-*b*-pLM, pFMOMEMA-*b*-pLM et pFMOBMA-*b*-pLM). Cependant, une différence légère est observée pour le copolymère dibloc pFMMA-*b*-pLM, sans doute à cause de sa structure chimique qui est différente des trois autres copolymères. Tous les copolymères sont stables en dessous de 200°C. Au-dessus de cette température, un amorçage de la dépolymérisation a lieu par élimination de l'agent de transfert. Entre 245 et 326°C, on observe une perte de masse correspondant aux chaînes alkoxy du groupement ferrocène et de la chaîne alkyle contenue dans le bloc pLM. Au-dessus de cette température, on observe une dégradation correspondant à l'unité ferrocène. On peut donc conclure que la perte de masse à 326°C correspond à la dégradation du pLM alors que celle au-dessus de 326°C correspond à celle de l'unité ferrocène. Le Tableau III-5 présente les températures de dégradation des quatre copolymères diblocs et le pourcentage de résidus obtenu en fin de dégradation.

Tableau III-5. Valeurs des températures $T_{5\%}$ et $T_{50\%}$ (°C) et du pourcentage de résidus obtenus lors de la dégradation thermique sous air des copolymères diblocs.

Copolymères	pFMMA- <i>b</i> -pLM	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM	pFMOMEMA- <i>b</i> -pLM	pFMOBMA- <i>b</i> -pLM
$T_{5\%}$ (°C)	224,67	207,87	197,47	196,08
$T_{50\%}$ (°C)	367,92	378,65	365,95	372,03
Résidus (%)	10	9,67	11,6	10

La présence du bloc pLM conduit à une diminution de la valeur de $T_{50\%}$ par rapport aux valeurs obtenues pour les homopolymères à base de ferrocène. De plus, l'ajout du deuxième bloc pLM conduit à un taux de résidus plus faible que celui obtenu pour les homopolymères correspondants (Figure III-7).

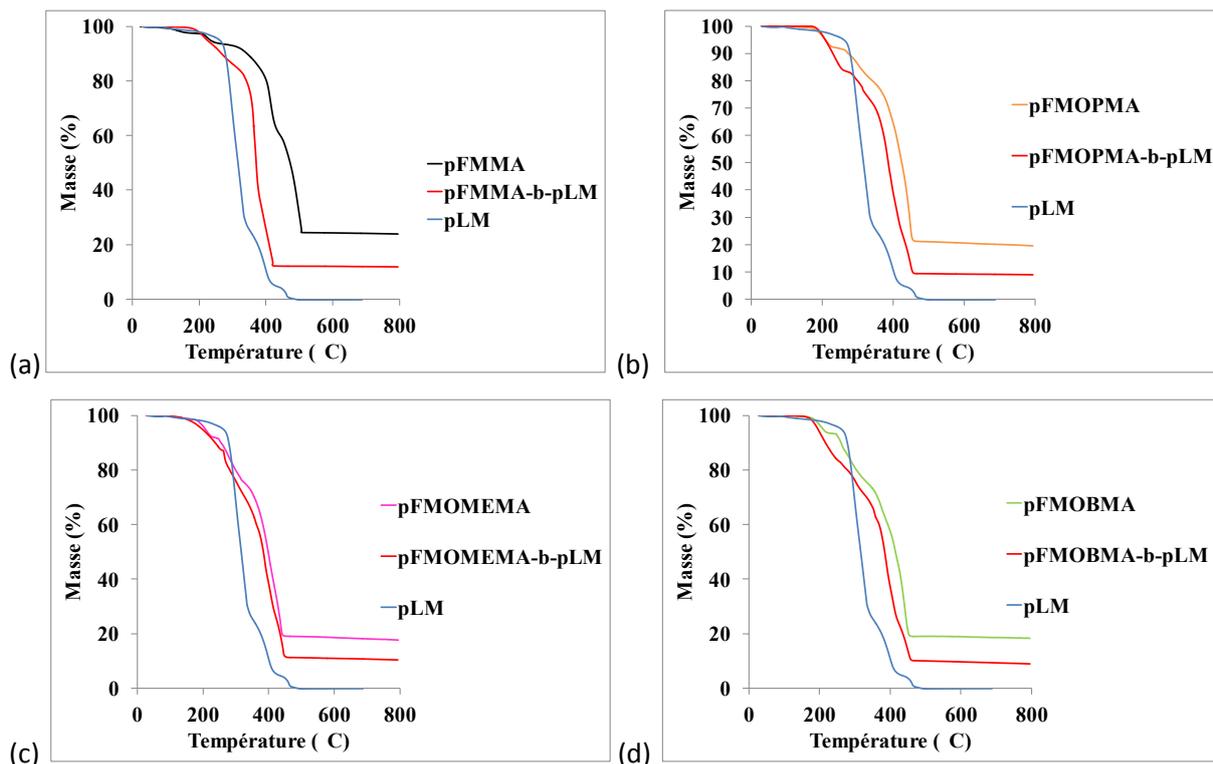


Figure III-7. Superposition des thermogrammes ATG des deux homopolymères parents et du copolymère dibloc correspondant (a) à base de FMMA, (b) à base de FMOPMA, (c) à base de FMOMEMA et (d) à base de FMOBMA.

L'analyse des thermogrammes des copolymères diblocs nous permet également de déterminer les proportions massiques des deux blocs dans le copolymère (Eq. III-1) comme le montre le

Tableau III-6, avec des valeurs obtenues par ATG légèrement différentes des valeurs obtenues par RMN.

$$\% \text{ masse du bloc ferrocène} = \frac{\text{Taux résiduel copolymère}}{\text{Taux résiduel homopolymère}} \times 100$$

Eq. III-1

Tableau III-6. Valeurs des proportions massiques expérimentales en unités monomères pour les copolymères diblocs.

Copolymères	% massique (ATG)	% massique (RMN)
pFMMA- <i>b</i> -pLM	50-50	46-54
pFMOPMA- <i>b</i> -pLM	45-55	39-61
pFMOMEMA- <i>b</i> -pLM	57-43	52-48
pFMOBMA- <i>b</i> -pLM	50-50	45-55

2.3. Bilan

Les homopolymères méthacryliques à base de ferrocène et porteurs d'un espaceur alcoxy présentent des valeurs de T_g qui varient de 2°C à 36°C en fonction du nombre d'atomes de carbone dans l'espaceur. L'éloignement du groupe ferrocényle de la chaîne principale favorise ainsi la mobilité des macromolécules et diminue la valeur de la T_g . Les différents copolymères à blocs préparés présentent deux températures de transition vitreuse correspondant respectivement à la T_g de chaque bloc. L'incompatibilité des deux blocs démontre que ces copolymères auront la capacité à s'auto-assembler conduisant à une possible séparation de phase à la surface et au sein de films polymères. L'analyse ATG des copolymères diblocs a permis d'estimer les proportions massiques en unités monomères à partir du taux de fer résiduel. L'ensemble des informations obtenues au cours des analyses thermiques (DSC et ATG) nous a permis de mieux caractériser les polymères synthétisés.

3. PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DES POLYMÈRES EN SOLUTION

Dans cette partie, nous étudions le comportement électrochimique des composés à base de ferrocène en solution, avec des électrodes de travail en platine (Pt) ou en carbone vitreux (CV) de diamètre respectif 1,6 et 3 mm. Pour cette étude électrochimique, une cellule d'électrochimie classique à trois électrodes a été utilisée avec une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Dans tous les cas, la voltampérométrie cyclique a été utilisée. Les analyses électrochimiques des monomères, homopolymères et copolymères diblocs ont été menées dans du dichlorométhane (DCM) avec comme électrolyte support le tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate (TBAP, 0,1M). Les abréviations utilisées sont : E_{pa} pour le potentiel de pic anodique, E_{pc} pour le potentiel de pic cathodique, I_{pa} et I_{pc} respectivement pour les intensités des courants anodique et cathodique, $E_{1/2}$ pour la moyenne arithmétique de E_{pa} et E_{pc} assimilable à E_0 . Les concentrations des solutions utilisées sont de 10^{-3} M pour les monomères et de 10^{-4} M pour les polymères.

3.1. Électrochimie des monomères

Quel que soit le monomère et quel que soit le type d'électrode de travail utilisé, un système redox réversible à un électron est observé correspondant à l'oxydation du motif ferrocène en ion ferrocénium puis à sa réduction (Figure III-8 et Figure III-9). La comparaison des aires des vagues anodique et cathodique confirment la bonne stabilité des espèces oxydées.¹⁸⁴ Comme attendu, les potentiels $E_{1/2}$ des cinq monomères sont plus élevés que celui du ferrocène seul en solution (438 mV vs ECS dans les mêmes conditions de solvant, d'électrode de travail et de référence) dû à l'effet électro-attracteur du groupement méthacrylate (Tableau III-7 et Tableau III-8).¹⁰

Pour tous les monomères, quel que soit le type d'électrode de travail, on observe une valeur de ΔE ($E_{pa}-E_{pc}$) supérieure à 100 mV. Idéalement, pour un transfert rapide, réversible à un électron, la valeur du ΔE est de 59mV à 298K.¹⁸⁵ L'écart de cette valeur idéale est souvent attribué à un ralentissement du transfert électronique dû à la résistance de la solution.¹⁸⁵ La comparaison des valeurs de $E_{1/2}$, quel que soit le type d'électrode de travail montre clairement que l'effet du groupement méthacrylate s'atténue avec la longueur de l'espaceur en accord avec la diminution de l'effet électro-attracteur du groupement méthacrylate. Ceci se traduit donc par un décalage négatif des valeurs de potentiel. Cette diminution est proportionnelle à la longueur de l'espaceur alkyle linéaire comme le montre les graphiques de la Figure III-10. Cependant, une relation linéaire est seulement observée avec l'espaceur alkyle, alors que la courbe est de la forme exponentielle inverse si elle est tracée jusqu'à la valeur de $E_{1/2}$ du FMMA. Ceci traduit simplement que, pour les espaceurs alkyles, seuls les effets inductifs influent le potentiel $E_{1/2}$ du groupement ferrocényle alors que pour

le FMMA il y a aussi les effets mésomères qui vont accroître le décalage positif de $E_{1/2}$. Concernant le FMOMEMA, le potentiel $E_{1/2}$ est similaire à celui du FMOPMA et inférieur à celui du FMOBMA, que ce soit sur platine ou sur carbone vitreux. Autrement dit, le potentiel $E_{1/2}$ du FMOMEMA est similaire à celui du FMOPMA car dans les deux cas l'espaceur possède le même nombre d'atomes de carbone.

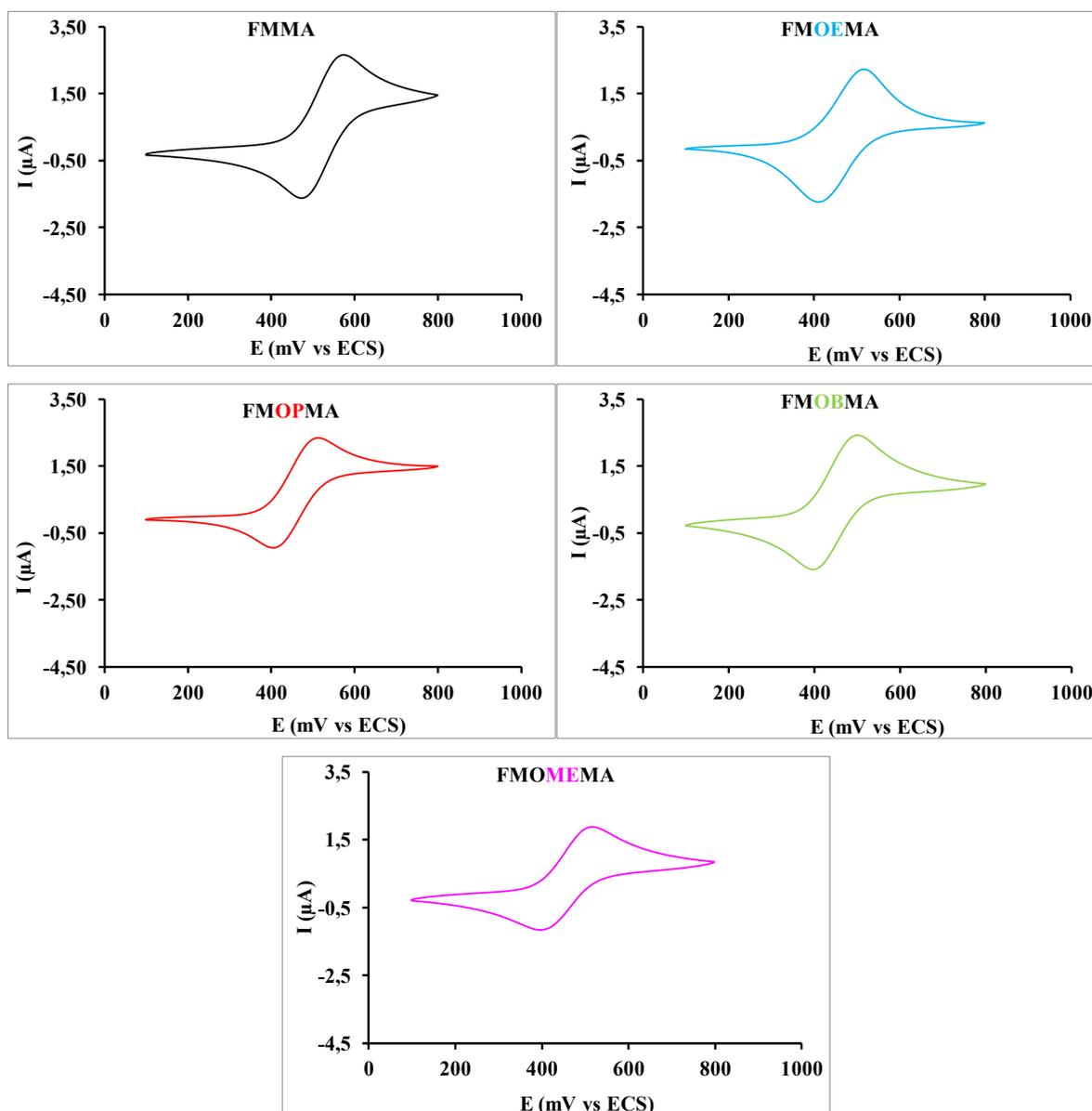


Figure III-8. Voltampérogrammes cycliques des monomères à 1.10^{-3}M dans du dichlorométhane avec comme électrolyte support le tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. Électrode de travail en platine (diamètre 1,6 mm), contre électrode en platine, ECS comme référence. $V= 10\text{mV/s}$.

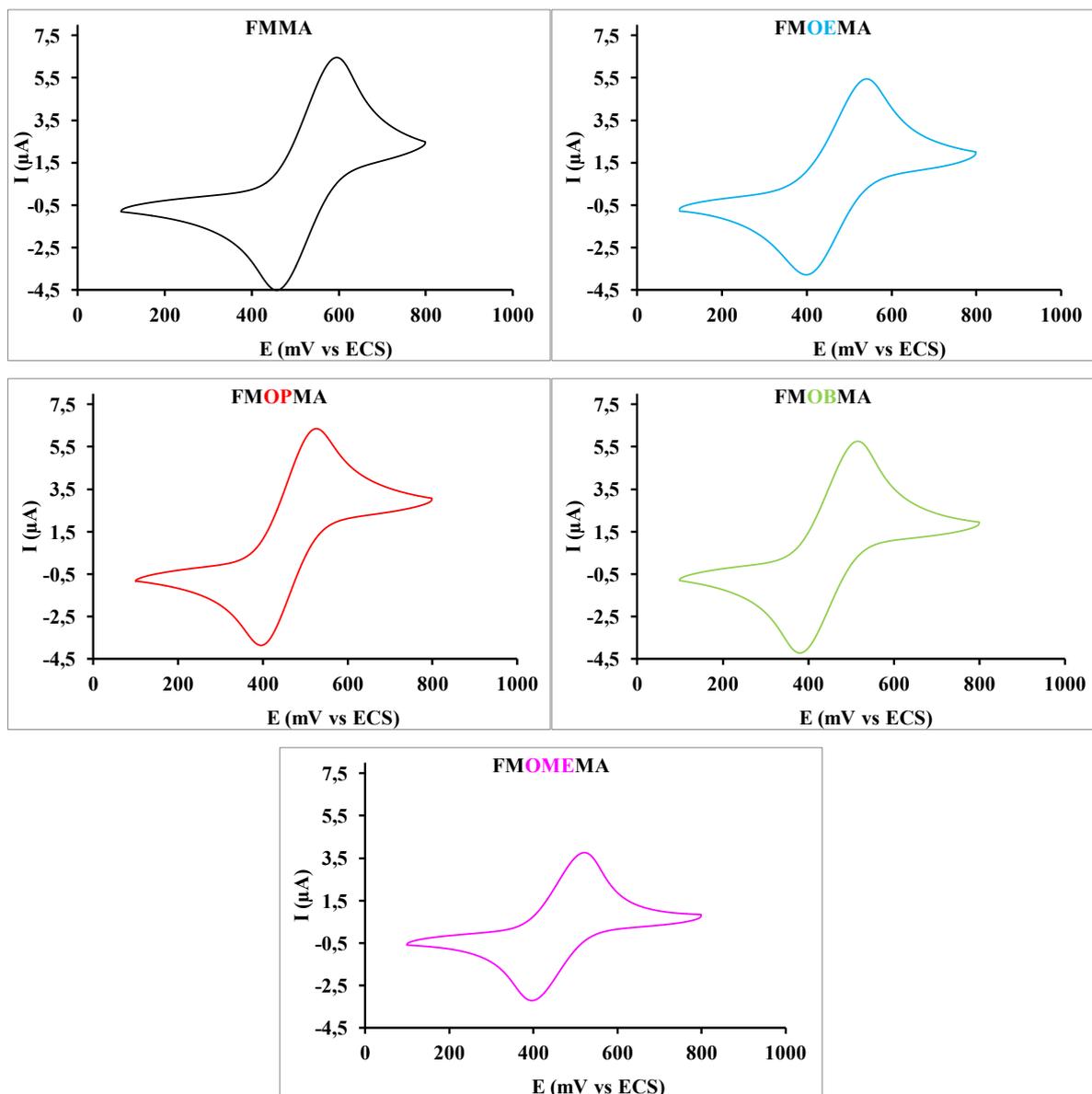


Figure III-9. Voltampérogrammes cycliques des monomères à 1.10^{-3}M dans du dichlorométhane avec comme électrolyte support le tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. Électrode de travail en carbone vitreux (diamètre 3 mm), contre électrode en platine, ECS comme référence. $V= 10\text{mV/s}$.

Tableau III-7. Données électrochimiques des monomères obtenues par voltampérométrie cyclique avec une électrode de travail en platine à $1.10^{-3}M$ dans du dichlorométhane/tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. $V= 10mV/s$.

Monomères	E_{pa} (mV vs ECS)	E_{pc} (mV vs ECS)	$E_{1/2}$ (mV vs ECS)	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)
FMMA	593	456	525	137
FMOEMA	540	399	470	141
FMOPMA	523	396	460	127
FMOBMA	499	397	448	102
FMOMEMA	512	403	458	109

Tableau III-8. Données électrochimiques des monomères obtenues par voltampérométrie cyclique avec une électrode de travail en carbone vitreux à $1.10^{-3}M$ dans du dichlorométhane/tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. $V= 10mV/s$.

Monomères	E_{pa} (mV vs ECS)	E_{pc} (mV vs ECS)	$E_{1/2}$ (mV vs ECS)	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)
FMMA	591	457	524	134
FMOEMA	538	392	465	146
FMOPMA	522	393	458	129
FMOBMA	502	380	441	122
FMOMEMA	514	395	455	119

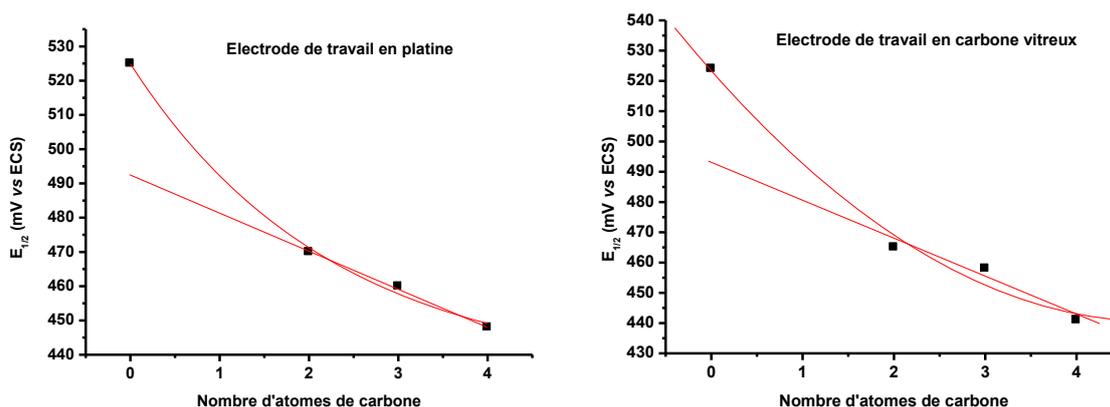


Figure III-10. Évolution de $E_{1/2}$ en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'espaceur alkyle.

3.2. Électrochimie des homopolymères sur platine et carbone vitreux

L'analyse des voltampérogrammes cycliques enregistrés pour les homopolymères indique des effets plus difficiles à expliquer que pour les monomères, aussi bien sur platine que sur carbone vitreux. Ainsi, le décalage négatif attendu du potentiel $E_{1/2}$ avec l'augmentation de la longueur de chaîne de l'espaceur alkyle n'est pas observé de façon nette (Tableau III-9). En effet, la voltampérométrie cyclique des homopolymères révèle un phénomène d'adsorption des formes oxydées à la surface des électrodes de travail, ce qui se traduit par une aire de la vague cathodique nettement supérieure à celle de la vague anodique (Figure III-11 et Figure III-12). Ce phénomène a déjà été rapporté dans la littérature pour des composés à base de ferrocène.¹ Ce phénomène d'adsorption est accompagné par un important décalage négatif du potentiel cathodique par rapport à ceux observés pour les monomères alors que les potentiels du pic anodique sont plus rapprochés. En d'autres termes, l'allure des voltampérogrammes cycliques des homopolymères révèle des systèmes réversibles lents. Le phénomène d'adsorption semble moins marqué dans le cas du pFMOMEMA, probablement en raison de la ramification qui permet de maintenir une certaine solubilité de l'espèce oxydée. Sur platine comme sur carbone vitreux, le pFMOBMA se distingue des autres homopolymères par un important décalage négatif des potentiels de pics anodique et cathodique de l'ordre de 300 mV. Puisque ceci est observé sur les deux types d'électrodes et à plusieurs reprises, l'erreur de mesure semble proscrite. Cependant, à l'heure actuelle, nous n'avons pas d'explications à ces résultats d'autant que dans le cas des copolymères, paragraphe suivant, ce phénomène n'est pas observé. Enfin, globalement les valeurs des potentiels $E_{1/2}$ des homopolymères sont inférieures à celles observées pour les monomères correspondants. Ceci est probablement dû à la diminution des effets électro-attracteurs après polymérisation de la partie méthacrylate des monomères.

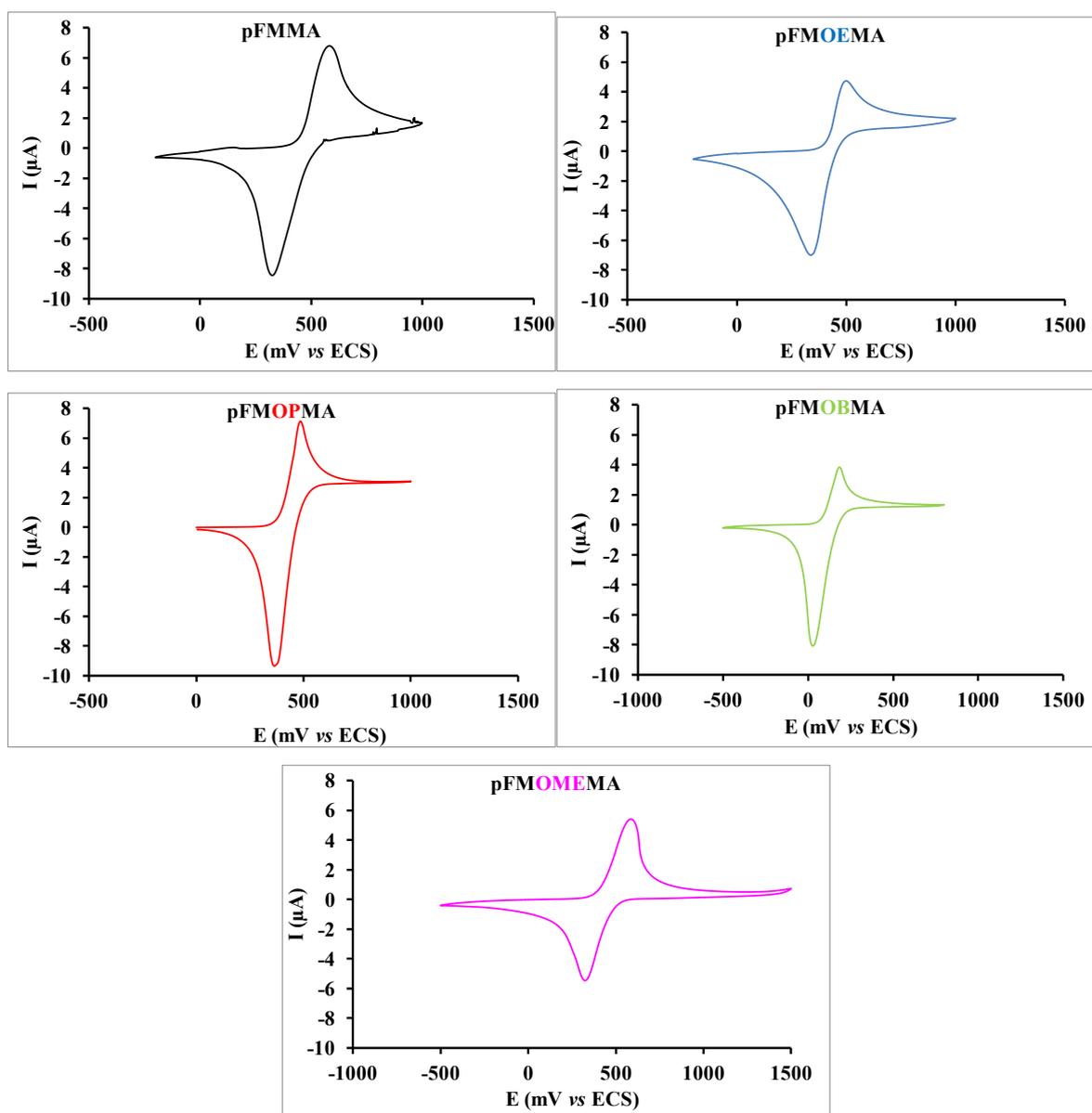


Figure III-11. Voltampérogrammes cycliques des homopolymères à 1.10^{-4} M dans du dichlorométhane avec comme électrolyte support le tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. Électrode de travail en platine (diamètre 1,6 mm), contre électrode en platine, ECS comme référence. $V= 10\text{mV/s}$.

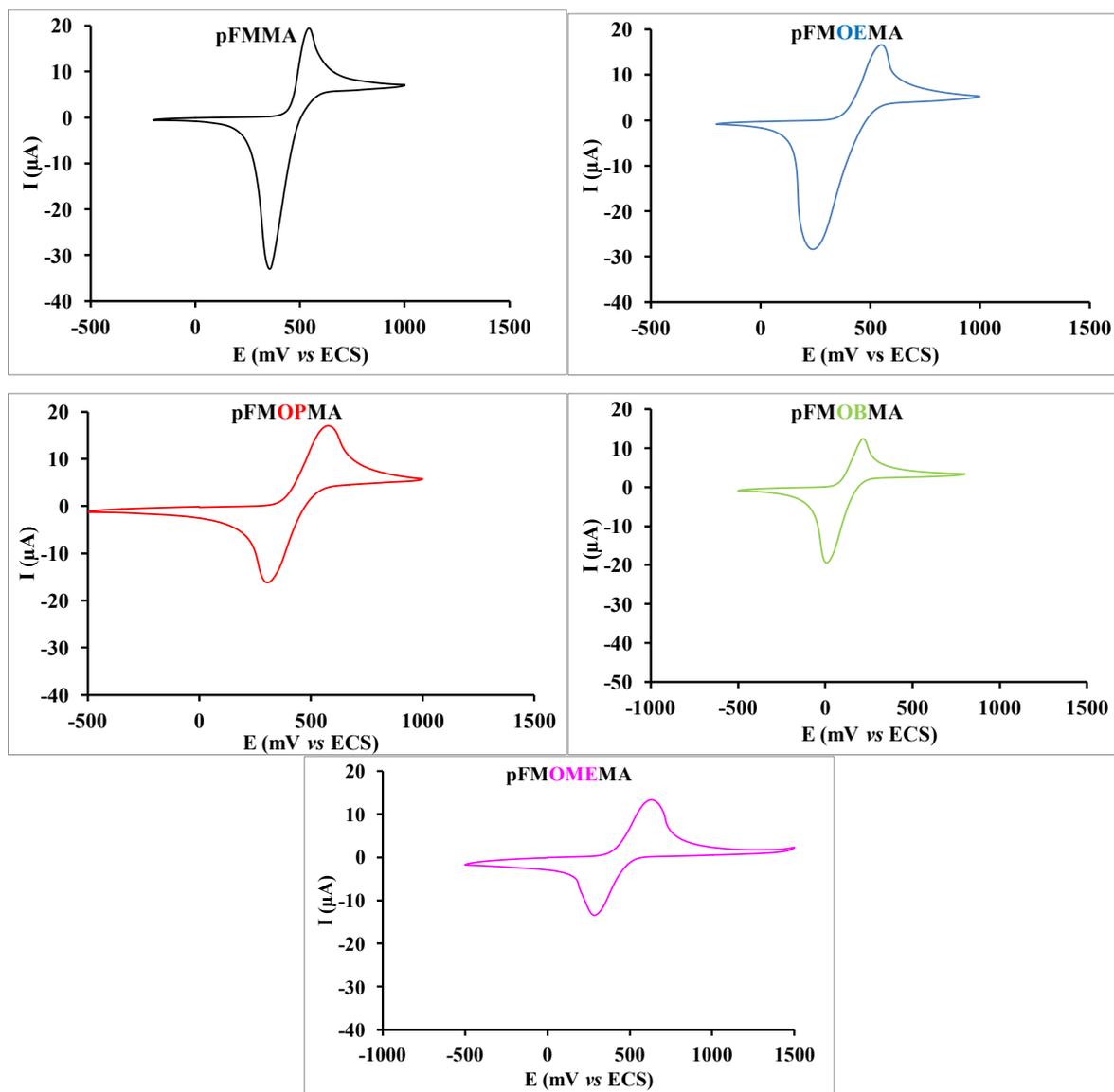


Figure III-12. Voltampérogrammes cycliques des homopolymères à 1.10^{-4}M dans du dichlorométhane avec comme électrolyte support le tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. Électrode de travail en carbone vitreux (diamètre 3 mm), contre électrode en platine, ECS comme référence. $V= 10\text{mV/s}$.

Tableau III-9. Données électrochimiques des homopolymères obtenues par voltampérométrie cyclique à 1.10^{-4} M dans du dichlorométhane/tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. $V = 10\text{mV/s}$.

Homopolymères (Platine)	E_{pa} (mV vs ECS)	E_{pc} (mV vs ECS)	$E_{1/2}$ (mV vs ECS)	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)
pFMMA	582	326	454	256
pFMOEMA	498	337	418	161
pFMOPMA	483	364	424	119
pFMOBMA	185	27	106	158
pFMOMEMA	585	325	455	260

Homopolymères (Carbone vitreux)	E_{pa} (mV vs ECS)	E_{pc} (mV vs ECS)	$E_{1/2}$ (mV vs ECS)	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)
pFMMA	542	354	448	188
pFMOEMA	553	237	395	316
pFMOPMA	578	303	441	275
pFMOBMA	216	6	111	210
pFMOMEMA	631	283	457	348

Sur la base d'un article publié par Astruc et al.,¹⁸⁶ nous avons déterminé le nombre d'électrons transférés durant l'oxydation des homopolymères (n_e). Cette estimation est basée sur l'équation de Bard-Anson (Eq. III-2) où I_{dm} et I_{dp} représentent les intensités de courant anodique respectivement du monomère et du polymère, C_m et C_p représentent leur concentration et, M_m et M_p les masses molaires du monomère et du polymère. Le nombre d'électrons ainsi calculé peut alors être comparé au degré de polymérisation (X_n) des homopolymères déterminés par chromatographie d'exclusion stérique. En d'autres termes, des valeurs de X_n et n_e similaires pour un homopolymère pourraient indiquer que tous ses motifs ferrocényles sont oxydables.

$$n_e = \frac{\left(\frac{I_{dp}}{C_p}\right)}{\left(\frac{I_{dm}}{C_m}\right)} \left(\frac{M_p}{M_m}\right)^{0,275}$$

Eq. III-2

Les calculs rapportés dans le Tableau III-10 indiquent que les valeurs de X_n sont inférieures au n_e . De ces calculs, il est donc possible d'avancer que les motifs ferrocényles des homopolymères sont électrochimiquement atteignables.

Tableau III-10. Comparaison des données issues de la voltampérométrie cyclique avec celles de la chromatographie d'exclusion stérique.

Polymères	I_{dm} μA	I_{dp} μA	M_m g/mol	M_p g/mol	X_n	n_e
pFMMA	2,66	6,84	284	20400	71,8	79,5
pFMOEMA	2,23	4,64	328	19400	59,1	58,6
pFMOPMA	2,37	7,07	342	13800	40,4	82,2
pFMOBMA	2,42	4,00	356	15700	44,1	46,1
pFMOMEMA	1,89	5,13	342	21000	61,4	83,6

3.3. Électrochimie des copolymères diblocs

Les résultats obtenus pour les copolymères diblocs sont différents de ceux obtenus pour les homopolymères. En effet, alors que tous les homopolymères présentent un phénomène d'adsorption à la surface de l'électrode de travail et sont considérés comme des systèmes redox lents, la voltampérométrie cyclique des copolymères révèle d'une part des aires de vagues anodique et cathodique similaires indiquant la bonne solubilité des espèces oxydées, et d'autre part, un rapprochement des valeurs de potentiels anodique et cathodique traduisant le passage vers un système quasi-rapide voire rapide, hormis pour le copolymère à base de pFMMA où une adsorption persiste (Figure III-13 et Figure III-14). Cette observation est très nette avec l'électrode de travail en platine. Ces résultats sont à relier avec la présence du bloc pLM qui doit avoir un rôle non négligeable sur la solubilité des copolymères neutres mais aussi oxydés dans le dichlorométhane.

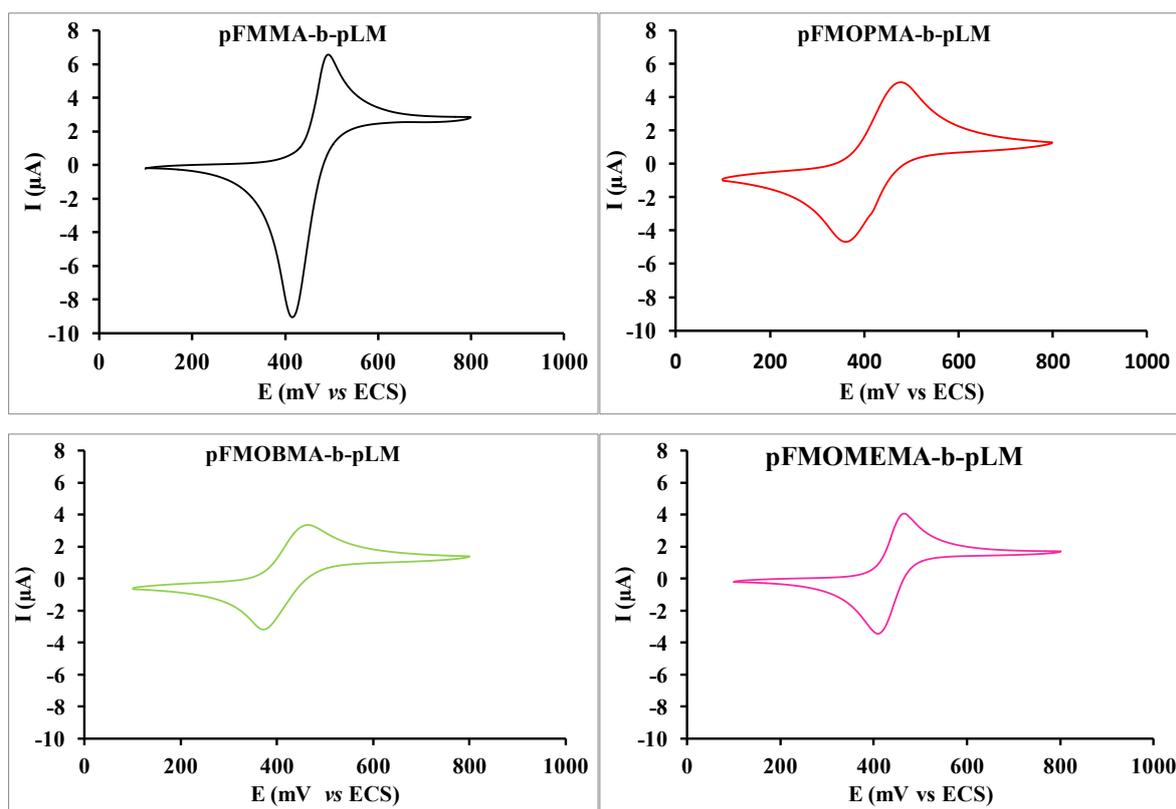


Figure III-13. Voltampérommes cycliques des copolymères à 1.10^{-4}M dans du dichlorométhane avec comme électrolyte support le tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. Électrode de travail en platine (diamètre 1,6 mm), contre électrode en platine, ECS comme référence. $V= 10\text{mV/s}$.

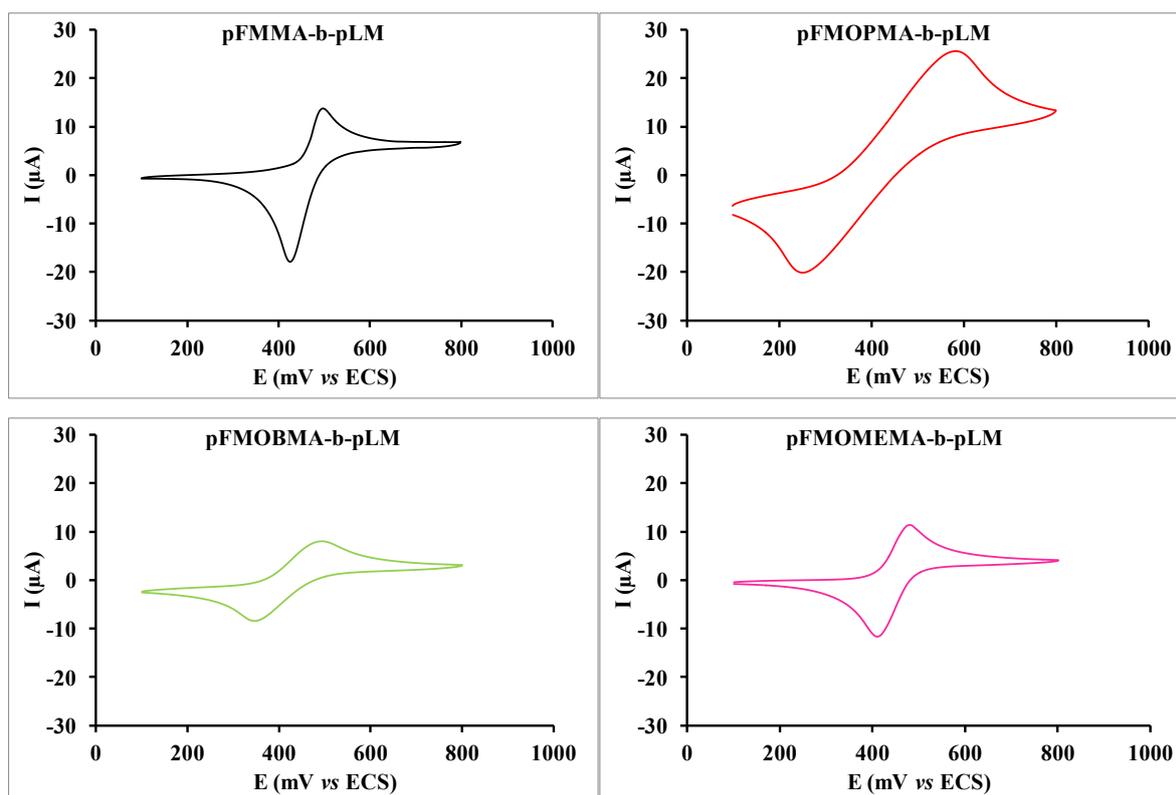


Figure III-14. Voltampérogrammes cycliques des copolymères à 1.10^{-4} M dans du dichlorométhane avec comme électrolyte support le tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. Électrode de travail en carbone vitreux (diamètre 3 mm), contre électrode en platine, ECS comme référence. $V = 10$ mV/s.

La comparaison des valeurs des potentiels $E_{1/2}$ des homopolymères avec celles des copolymères fait apparaître des valeurs similaires, excepté pour le copolymère pFMOBMA-*b*-pLM (Tableau III-9 et Tableau III-11). Ces résultats montrent que le second bloc (pLM) n'a pas d'influence sur les valeurs des potentiels des blocs ferrocényles mais qu'il favorise le transfert électronique avec la récupération d'un système rapide. Ce dernier effet est particulièrement marqué pour les copolymères pFMMA-*b*-pLM et pFMOEMA-*b*-pLM sur platine, comme le traduit des valeurs de ΔE inférieures à celles calculées pour les monomères correspondants.

Tableau III-11. Données électrochimiques des copolymères obtenues par voltampérométrie cyclique à 1.10^{-4} M dans du dichlorométhane/tétra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate à 0,1 M. $V= 10\text{mV/s}$.

Copolymères (Platine)	E_{pa} (mV vs ECS)	E_{pc} (mV vs ECS)	$E_{1/2}$ (mV vs ECS)	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)
pFMMA- <i>b</i> -pLM	492	415	454	77
pFMOPMA- <i>b</i> -pLM	477	359	418	118
pFMOBMA- <i>b</i> -pLM	466	371	419	95
pFMOMEMA- <i>b</i> -pLM	464	410	437	54

Copolymères (Carbone vitreux)	E_{pa} (mV vs ECS)	E_{pc} (mV vs ECS)	$E_{1/2}$ (mV vs ECS)	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)
pFMMA- <i>b</i> -pPLM	497	425	461	72
pFMOPMA- <i>b</i> -pPLM	588	355	472	233
pFMOBMA- <i>b</i> -pPLM	494	345	420	149
pFMOMEMA- <i>b</i> -pPLM	480	410	445	70

Les masses molaires des copolymères diblocs sont du même ordre de grandeur que celles des homopolymères, et ils contiennent environ 50% en masse de bloc pLM. Les voltampérométries cycliques des copolymères diblocs ont été effectuées à la même concentration que celles des homopolymères. De ce fait, si tous les motifs ferrocényles des copolymères diblocs sont électrochimiquement accessibles, les voltampérogrammes cycliques des copolymères diblocs devraient présenter des intensités et des aires diminuées de moitié par rapport à celles enregistrées pour les homopolymères. La comparaison des données électrochimiques des homopolymères et des copolymères diblocs montrent, comme attendu, une diminution de l'intensité et de l'aire pour les copolymères diblocs mais pas d'un facteur 2. A partir de l'Eq. III-2, les valeurs de X_n du bloc à base de ferrocène diffèrent de celles obtenues en TD-SEC. Cependant, cette relation a été établie à partir de la polarographie.⁷⁸ En la reprenant et en partant de la relation de Sevcik-Randles¹⁸⁷ (Eq III-3) qui caractérise la voltampérométrie cyclique, nous obtenons une équation similaire mais avec $(M_p/M_m)^{0,183}$, (Eq III-4).

Dans ces conditions, le calcul des valeurs de n_e pour les copolymères diblocs est proche de celles obtenues en TD-SEC comme le montre le Tableau III-12. Ceci tendrait à dire que le coefficient de diffusion des copolymères est différent de celui des homopolymères avec tous les motifs ferrocényles accessibles électrochimiquement.

$$i = (2,69 \times 10^5)n^{3/2} \times AD^{1/2} \times v^{1/2} \times C$$

Eq. III-3

Ou n est le nombre d'électrons échangés, A la surface, D le coefficient de diffusion, V la vitesse de balayage et C la concentration.

$$n_e = \frac{\left(\frac{I_{dp}}{C_p}\right)}{\left(\frac{I_{dm}}{C_m}\right)} \left(\frac{M_p}{M_m}\right)^{0,183}$$

Eq. III-4

Ou I_{dp} est l'intensité du pic d'oxydation du polymère, I_{dm} l'intensité du pic d'oxydation du monomère, C_p la concentration du polymère, C_m la concentration du monomère, M_p la masse molaire du polymère et M_m la masse molaire du monomère.

Tableau III-12. Comparaison des données issues de la voltampérométrie cyclique avec celles de la chromatographie d'exclusion stérique.

Polymères	I_{dm} μA	I_{dp} μA	M_m g/mol	M_p g/mol	X_n	n_e
pFMMA- <i>b</i> -pLM	2,66	6,59	284	12800	45	49
pFMOPMA- <i>b</i> -pLM	2,37	4,95	342	15000	44	42
pFMOBMA- <i>b</i> -pLM	2,42	3,35	356	10000	28	25
pFMOMEMA- <i>b</i> -pLM	1,89	4,05	342	12200	36	41

4. CONCLUSION

La longueur de la chaîne alcoxy et la ramification influence la mobilité de la chaîne principale et font ainsi varier la T_g des homopolymères à base de ferrocène. La longueur de la chaîne alkyle réduit la barrière énergétique de rotation et par conséquent entraîne une baisse de la T_g . L'absence de la chaîne alcoxy pour l'homopolymère pFMMA entraîne une élévation de la T_g conduisant à un film polymère fragile, dont les propriétés filmogènes sont inférieures à celles obtenues pour le pFMOEMA et pFMOPMA. Pour les copolymères diblocs préparés, l'analyse DSC révèle la présence de deux températures de transition vitreuse distinctes caractéristiques de chaque bloc. Cette non-miscibilité des blocs favorise tout auto-assemblage des macromolécules au sein et en surface d'un film polymère.

Les propriétés électrochimiques des monomères en solution et des polymères ont été effectuées montrant un processus de transfert électronique réversible à un électron dans tous les cas. Dans le cas des homopolymères un phénomène d'adsorption a été observé, phénomène disparaissant dans le cas des copolymères diblocs attribué à l'augmentation de la solubilité apporté par le bloc lauryle.

Chapitre IV

**Évaluation de l'activité anti-adhésion
bactérienne *in vitro* des revêtements**

SOMMAIRE

Chapitre IV	
1. Introduction.....	109
2. Stabilité électrochimique des revêtements polymères	110
2.1. Stabilité électrochimique des revêtements à base de pFMMA	110
2.2. Stabilité électrochimique comparée des revêtements à base de pFMMA et de pFMMA- <i>b</i> -pLM	117
2.3. Comparaison de la stabilité électrochimique des revêtements à base de pFMOEMA et de pFMOPMA	119
3. Propriétés anti-adhésion bactérienne <i>in vitro</i>	121
3.1. Test d'anti-adhésion bactérienne.....	121
3.2. Activité anti-adhésion bactérienne des revêtements à base de groupements ferrocényles	122
4. Conclusion	125

1. INTRODUCTION

Dans ce dernier chapitre de thèse, nous étudions d'une part les propriétés redox des revêtements préparés à partir des homopolymères et des copolymères diblocs synthétisés dans les chapitres précédents, et d'autre part, l'activité anti-adhésion bactérienne de ces derniers.

Pour réaliser cette étude, les revêtements sont préparés et testés dans des microplaques 96 puits adaptées à la réalisation de bio-essais. La particularité de ces microplaques réside en la présence de trois électrodes positionnées au fond des 96 puits. Chaque puits est ainsi considéré comme une cellule électrochimique dans laquelle une mesure de voltampérométrie cyclique peut être réalisée. Avant toute réalisation de bio-essais, nous devons contrôler le maintien des propriétés redox des revêtements et leur stabilité dans le temps. Cette étude préliminaire constitue la première partie de ce chapitre.

Dans une seconde partie, nous évaluons l'activité anti-adhésion bactérienne de trois homopolymères et d'un copolymère dibloc vis-à-vis d'une souche de bactérie marine de type *Pseudoalteromonas* sp., nommée TC8. L'activité anti-adhésion bactérienne d'un revêtement soumis à des cycles d'oxydation et de réduction au cours du bio-essai est comparée avec un revêtement non sollicité. L'effet des propriétés redox des nouveaux polymères sur l'adhésion bactérienne est ainsi discuté.

2. STABILITE ÉLECTROCHIMIQUE DES REVÊTEMENTS POLYMÈRES

Cette première étude consiste à soumettre les revêtements à des cycles d'oxydation et de réduction en présence d'eau de mer artificielle comme électrolyte. La voltampérométrie cyclique est utilisée ici pour évaluer toute évolution de l'intensité du courant généré ou toute variation de potentiels anodique et/ou cathodique enregistrée sur une durée minimale de 15h correspondant à la durée de mise en contact de la bactérie marine TC8 avec le revêtement lors du bio-essai.

2.1. Stabilité électrochimique des revêtements à base de pFMMA

A la différence de ce qui a été effectué dans les études électrochimiques du pFMMA en solution, dans cette partie, nous déposons une solution de polymère dans le toluène à différentes concentrations massiques (20%, 10%, 5% et 2,5%) sur une électrode de travail en or ou en carbone vitreux (CV) située au fond des puits d'une microplaque commercialisée par la société Dropsens. Chaque puits est considéré comme une cellule électrochimique, et possède une électrode de travail en carbone (ou en or) de 3 mm de diamètre, une contre électrode en carbone et une référence AgCl comme le montre la Figure IV-1 et la Figure IV-2.



Figure IV-1. Microplaque 96 puits avec présence d'électrodes au fond de chaque puits.

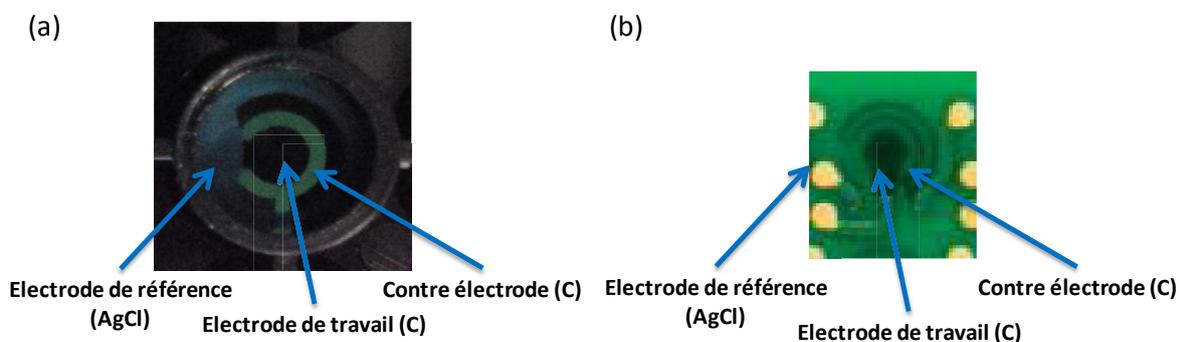


Figure IV-2. Photographies d'un puits (a) vue de dessus et (b) vue de dessous avec les trois électrodes.

Une fois la solution déposée (Figure IV-3, Etape 1), le polymère est séché pendant 2 à 4 jours, puis un balayage de potentiels est réalisé pendant 15h entre 0,25 et 0,7 V vs AgCl à 25 mV/s (Figure IV-3, Etape 2). L'électrolyte support utilisé est de l'eau de mer artificielle (Sea salt ou ASW, à 36 g.L⁻¹). L'intensité du courant générée est enregistrée sur chaque voltampérogramme au cours des cycles successifs.

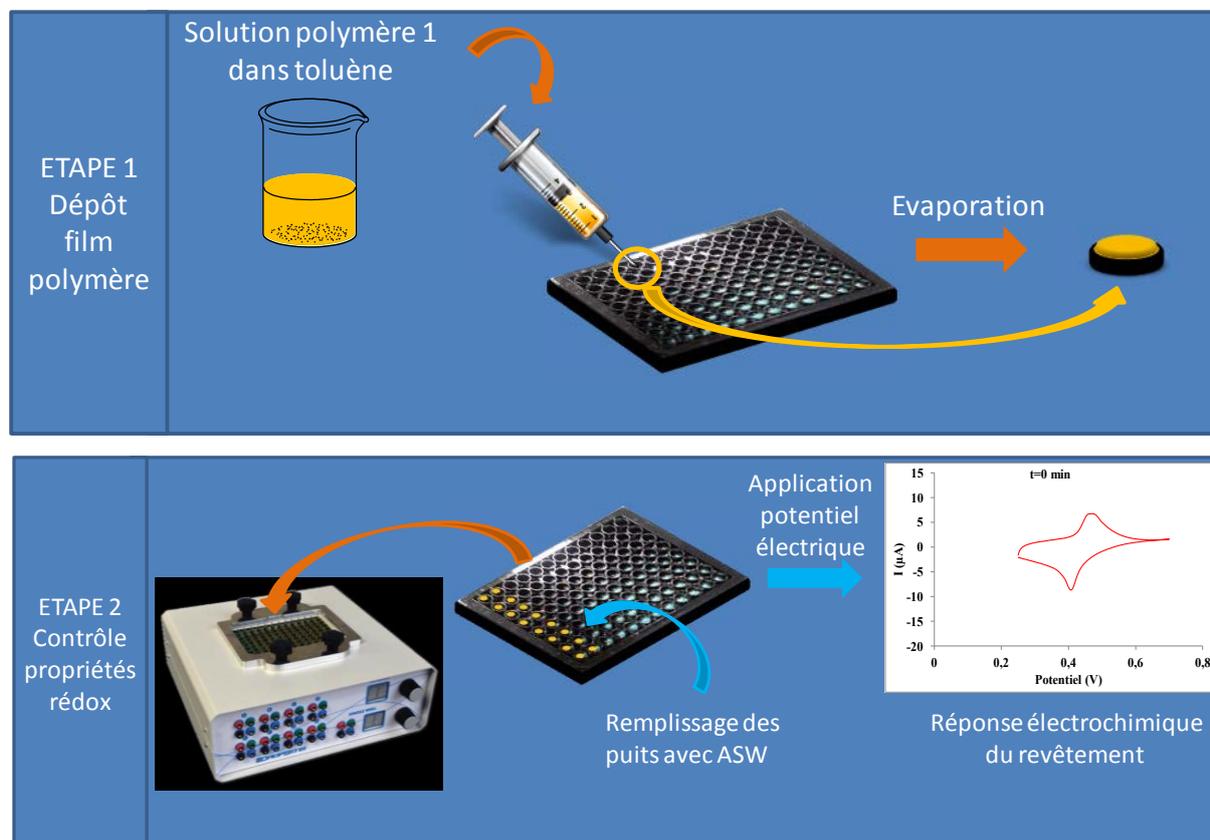


Figure IV-3. Application des revêtements au fond des puits d'une microplaque (Etape 1) et contrôle des propriétés redox (Etape 2).

Les valeurs de l'intensité de courant relevée sur les premiers voltampérogrammes cycliques obtenus pour un revêtement de pFMMA, après 5 minutes de test (10 cycles), sont regroupées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Intensité de courant enregistrée après 5 min de test (10 cycles) en fonction de la concentration massique en polymère dans la solution déposée. Électrode de travail en CV, contre électrode en carbone et électrode de référence AgCl.

Intensité (μA)	Concentration massique (%)
97	20
2,25	10
1,68	5
0,163	2,5

Ces résultats montrent que l'intensité augmente lorsque le pourcentage massique en pFMMA dans la solution initiale augmente. Une variation similaire est obtenue lorsque le revêtement est déposé sur une électrode en or. Cette augmentation est directement liée à la concentration croissante en groupes redox dans le dépôt. Pour l'homopolymère pFMMA, à une concentration de 2,5% massique, on constate qu'au cours des dix premiers cycles (défini comme temps référence t_0), la valeur de l'intensité passe de 2 à 6 μA comme le montre la Figure IV-4.

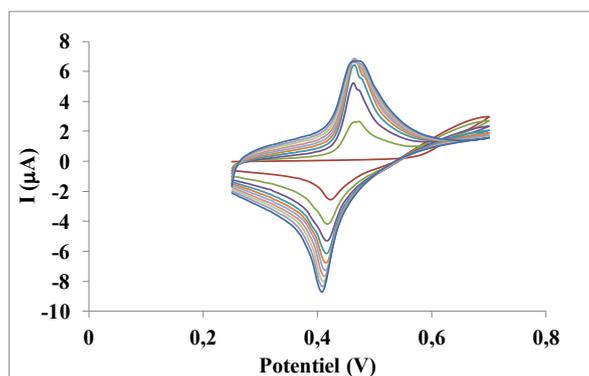


Figure IV-4. Superposition à t_0 des 10 premiers voltampérogrammes cycliques enregistrés entre 0,25 et 0,7 V vs AgCl à 25 mV/s, dans l'eau de mer artificielle à température ambiante, pour le pFMMA préparé à partir d'une solution à 2,5% en masse.

Cette augmentation du courant est aussi associée à un léger décalage négatif du pic cathodique et à la coalescence de deux pics anodiques. L'accroissement de l'intensité du courant peut être expliqué par une diffusion progressive de l'électrolyte support (l'eau de mer artificielle) à l'interface polymère-électrode, permettant d'augmenter le nombre de groupements ferrocényles oxydés puis réduits à l'interface. Cette hypothèse est renforcée par la coalescence des deux pics anodiques avec le nombre croissant de cycles. En effet, lors des premiers cycles, ces deux pics anodiques sont probablement dus à la proximité des groupements ferrocényles entraînant des interactions répulsives lors de leur oxydation, qui se traduisent généralement par un dédoublement du pic anodique attendu, phénomène déjà rapporté dans la littérature, par exemple dans le cas du poly(ferrocénylsilane).¹⁸⁸ La diffusion progressive de l'eau de mer artificielle à l'interface polymère-électrode va entraîner un accroissement de la mobilité de ces groupements ferrocényles en entraînant une diminution des interactions répulsives et de ce fait à la coalescence des vagues anodiques.

Au cours des différents lots de 10 cycles, correspondant à différents temps d'analyse, une diminution des vagues anodique et cathodique est observée comme le montre la Figure IV-5.

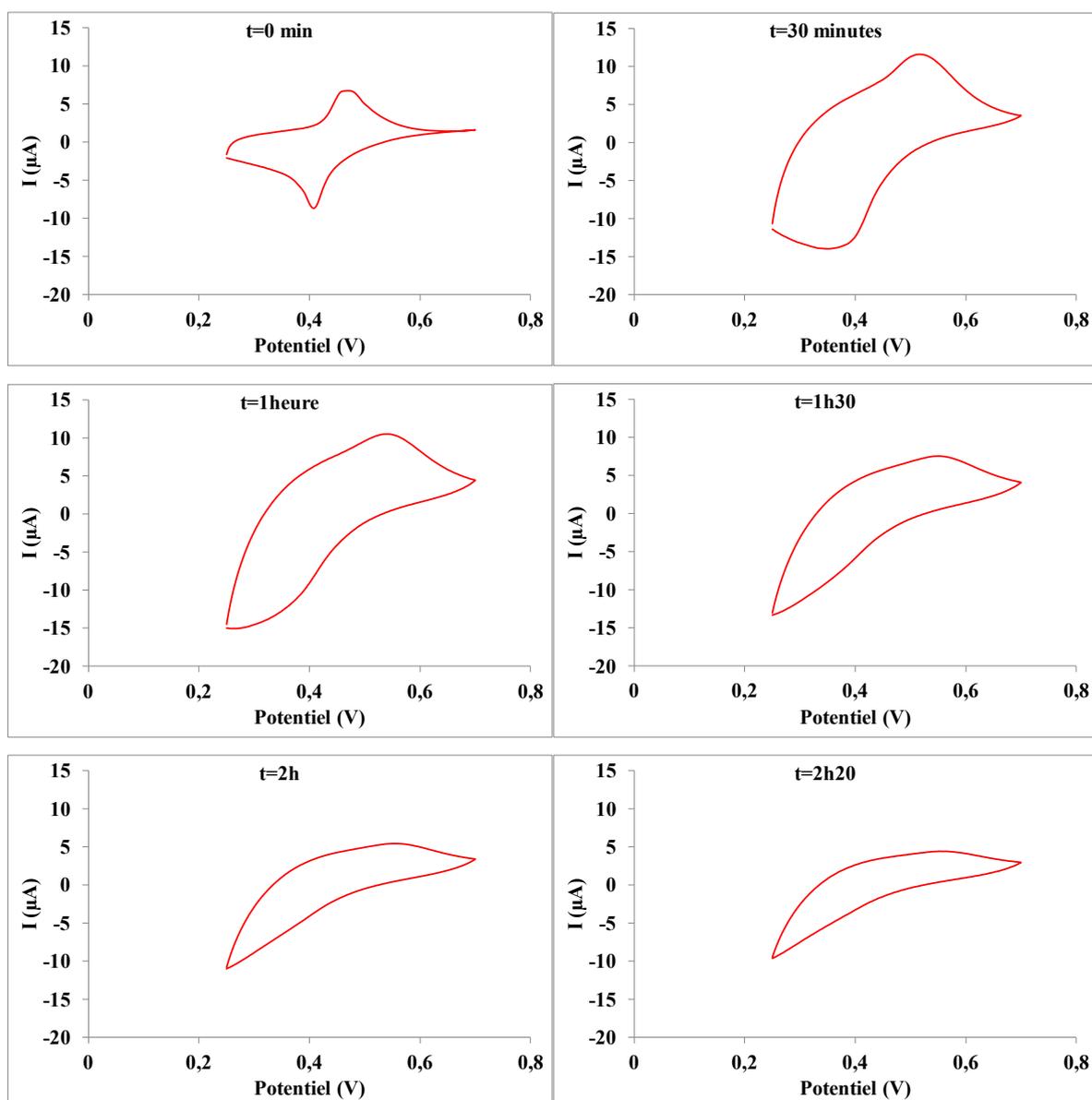


Figure IV-5. Voltampérogrammes cycliques enregistrés entre 0,25 et 0,7 V vs AgCl à 25 mV/s, à différents temps, dans l'eau de mer artificielle pour un revêtement pFMA préalablement déposé sur carbone vitreux à partir d'une solution à 2,5 % massique dans le toluène.

L'analyse de ces voltampérogrammes cycliques révèle que la valeur de l'intensité du courant passe de 6 μA à 12 μA entre $t=0$ minute et $t=30$ minutes en accord avec la diffusion progressive de l'électrolyte décrite ci-dessus. A partir de 30 minutes, l'intensité enregistrée diminue pour atteindre 4 μA au bout de 2h20. En d'autres termes, cette évolution traduit un vieillissement du polymère déposé, en eau de mer artificielle, dont la conséquence est la perte de ses propriétés électrochimiques. Pour expliquer ce phénomène, deux questions peuvent être posées : est-ce dû à l'hydrolyse du polymère et à la perte des groupements ferrocényles qui diffusent dans la solution ? Est-ce dû aux groupements ferrocényles qui s'éloignent de l'électrode avec la diffusion de l'électrolyte au sein du polymère ?

Afin de répondre à la première question, nous avons récupéré sur l'une des électrodes, après rinçage, le polymère par dissolution dans du chloroforme deutéré (CDCl_3). Le spectre RMN ^1H de cette solution montre qu'il n'y a pas d'hydrolyse du polymère pFMMA au niveau de la liaison ester, puisque les pics caractéristiques du ferrocène sont toujours présents.² De plus, aucun déplacement des pics caractéristiques du polymère n'est observé comme le montre la Figure IV-6.

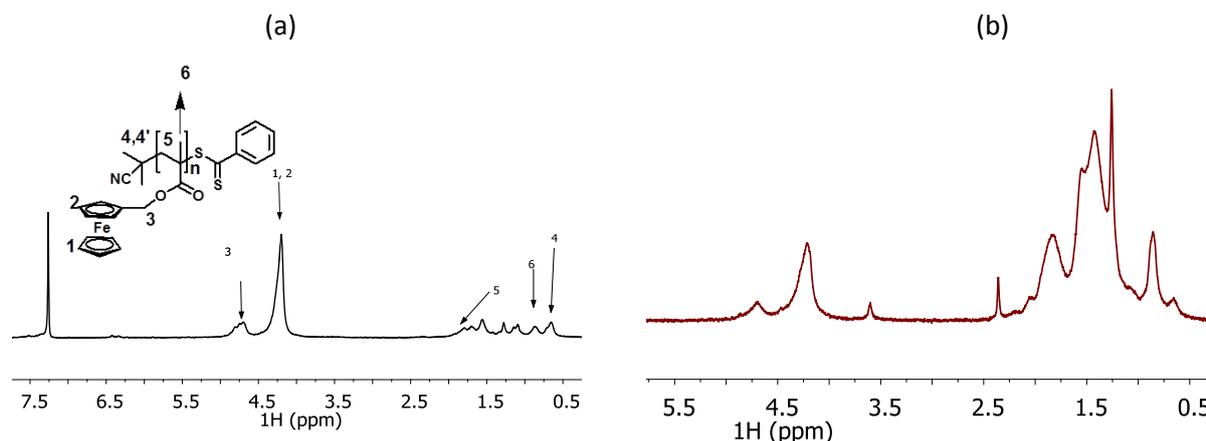


Figure IV-6. Spectre RMN ^1H du pFMMA (CDCl_3) (a) avant dépôt sur une électrode en carbone vitreux et (b) après dépôt sur une électrode en carbone vitreux et application du balayage de potentiel pendant 15h.

Au vu de cette première analyse, l'éloignement du polymère de l'électrode semble être l'hypothèse la plus probable ce qui pourrait être expliqué par un changement de conformation du polymère lors de l'application du balayage de potentiel. En effet, une entité redox soumise à l'application d'un potentiel peut changer de morphologie et de volume à cause des répulsions électrostatiques entre les centres redox¹⁸⁹, d'un changement de solubilité¹⁹⁰, ou d'un changement de flexibilité de la longueur du segment.¹⁹¹ Selon cette hypothèse, et puisqu'aucune évolution de structure du polymère n'a été mise en évidence en RMN, l'arrêt de l'application de balayage de potentiels devrait permettre de retrouver le voltampérogramme cyclique initial ce qui traduirait alors un retour du polymère à sa conformation initiale. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons laissé le polymère au contact de l'électrolyte, l'eau de mer artificielle, sans application de balayage de potentiels. Seuls deux voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à des périodes régulières afin de visualiser, au travers de leur allure, le retour ou pas du polymère dans sa conformation initiale. Ainsi, après la disparition des vagues anodique et cathodique des groupements ferrocényles observée après 2h20 de balayage récurrent, deux voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à 3h, 4h et 6h (Figure IV-7). Ces enregistrements ont révélé, comme espéré, la réapparition des vagues anodique et cathodique des groupements ferrocényles. Cependant, au moins 18h dans l'eau de mer artificielle sans application de balayage de potentiels se sont avérées nécessaires pour à

nouveau observer ces vagues, mais avec une intensité de courant plus faible, ce qui laisse supposer que la conformation initiale du polymère n'est pas totalement récupérée (Figure IV-8). Au cours des balayages de potentiel, les ions de l'électrolyte diffusent dans le revêtement, cette diffusion pouvant être renforcée avec l'application du potentiel et ainsi conduire à un gonflement du revêtement. Ceci pourrait alors conduire à la diminution de l'intensité de courant observé après 18h. Néanmoins, ces résultats sont primordiaux car pour empêcher la croissance des bactéries à la surface des revêtements, ceux-ci doivent toujours pouvoir être oxydés et réduits au cours du temps, ce que confirme le voltampérogramme cyclique enregistré après 18h.

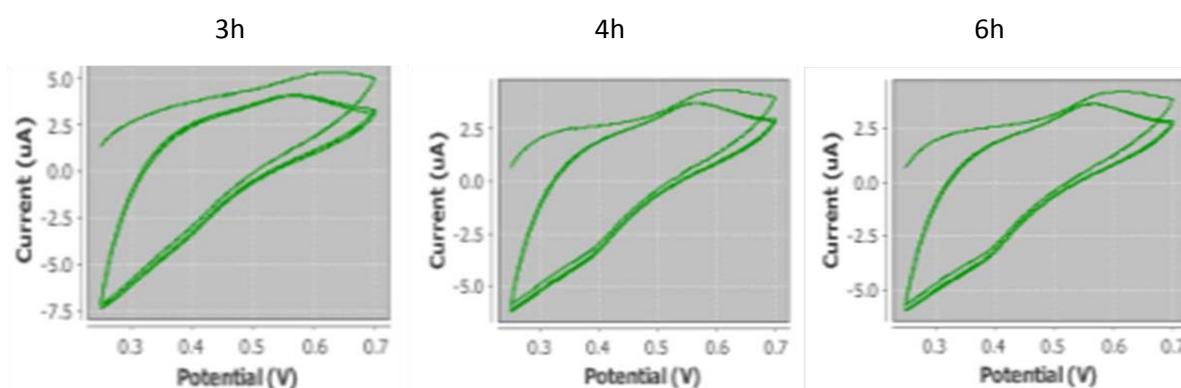


Figure IV-7. Voltampérogrammes cycliques enregistrés après différents temps de repos pour un revêtement pFMMA déposé sur une électrode en carbone vitreux (2,5 % en solution dans le toluène) et ayant été sollicité pendant 2h20 par des balayages de potentiels entre 0,25 et 0,7 V vs AgCl, à 25 mV/s.

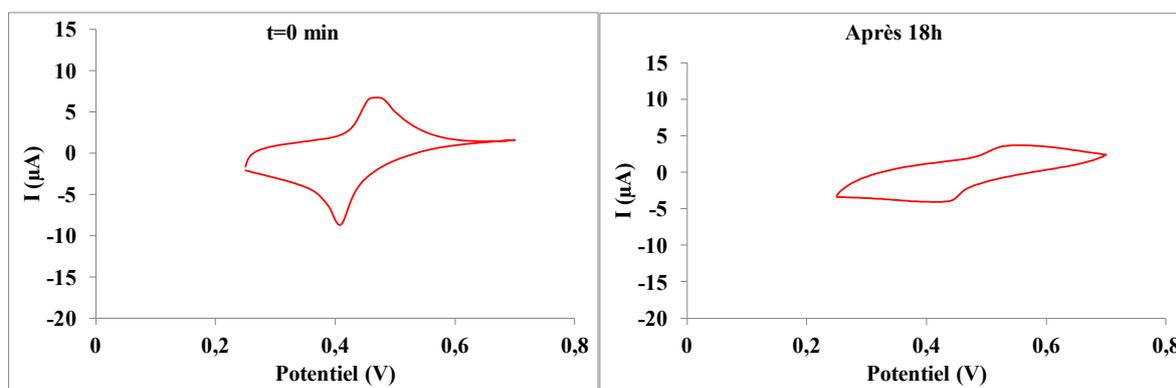


Figure IV-8. Voltampérogrammes cycliques pour un revêtement pFMMA à $t=0$ et après 18h (15h40 de repos) dans l'eau de mer artificielle. Dépôt du polymère sur une électrode en carbone vitreux (2,5 % en solution dans le toluène). Balayages de potentiels entre 0,25 et 0,7 V vs AgCl, à 25 mV/s.

Suite à cette étude préliminaire, une nouvelle expérience a été menée. Elle a consisté à appliquer successivement pendant 20 minutes un balayage de potentiels, puis 20 minutes sans application de potentiel. Ces différentes pauses de 20 minutes avaient pour but d'aider le système à retrouver sa conformation initiale entre chaque période de 20 minutes sans sollicitation. Cette durée de 20

minutes a été contrainte par le logiciel de voltampérométrie cyclique. A la fin de l'expérience, les résultats obtenus ont été similaires à ceux obtenus sans pause de 20 minutes, ce qui indique que le temps de repos doit être long.

Afin d'essayer de mieux comprendre l'origine liée à la disparition du système redox, de nouveaux dépôts de polymères ont été réalisés sur une électrode en carbone vitreux, en augmentant la concentration massique de la solution de polymère (21% pour pFMMA, 21% et 35% pour pFMOEMA, 21 % et 35% pour pFMOPMA et 26% pour pFMMA-*b*-pLM). L'objectif attendu était d'une part d'augmenter la viscosité des solutions pour éviter tout étalement en dehors de l'électrode de travail et, d'autre part d'accroître l'épaisseur du film polymère déposé après séchage. En effet, les premiers dépôts observés par microscopie optique en mode réflexion pour une concentration de 2,5% ont montré qu'il y avait peu de polymère au centre de l'électrode (Figure IV-9b). Au contraire, le film polymère provenant d'une solution plus concentrée est déposé en grande majorité au centre de l'électrode (Figure IV-9c). Cependant, ne pouvant pas contrôler l'épaisseur du dépôt d'un puits à l'autre, des difficultés ont été rencontrées pour obtenir un dépôt homogène dans tous les puits.

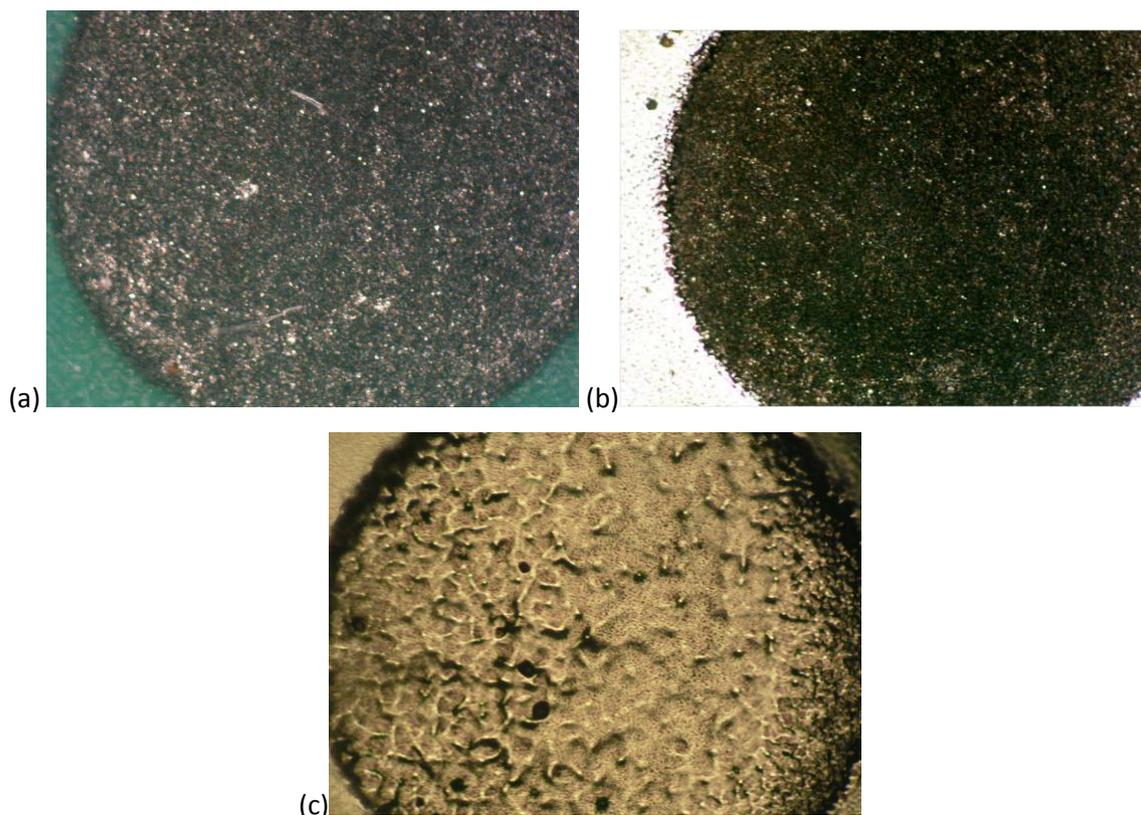


Figure IV-9. Images obtenues au microscope optique (mode réflexion) d'une électrode de travail en carbone vitreux recouverte d'un dépôt de pFMMA préparé à partir d'une solution de concentration massique (a) 0%, électrode vierge, (b) 2,5 % et (c) 21 %.

Sur de nouveaux dépôts réalisés à partir de solutions de polymères à 21% en masse, une étude de stabilité des propriétés redox a également été menée et, comme précédemment, une diminution de

l'intensité des vagues anodique et cathodique a été enregistrée dès 2 heures de balayage. En se basant sur l'hypothèse d'un éloignement des groupements ferrocényles de l'électrode, éventuellement en synergie avec un gonflement du revêtement, la vitesse de balayage semble donc trop rapide pour permettre un retour à la conformation initiale des groupes ferrocényles. Comme précédemment, l'arrêt de l'application du balayage de potentiel permet, après plusieurs heures, de retrouver un voltampérogramme cyclique similaire à l'initial.

2.2. Stabilité électrochimique comparée des revêtements à base de pFMMA et de pFMMA-*b*-pLM

L'évolution des voltampérogrammes cycliques, avec une fréquence de 20 minutes de sollicitation et 20 minutes de repos, est présentée sur la Figure IV-10 pour les revêtements pFMMA et pFMMA-*b*-pLM (43/57). Les dépôts ont été préparés à partir d'une solution dans le toluène à 21% en masse pour les deux polymères. L'intensité du courant enregistrée à $t=0$ pour le copolymère pFMMA-*b*-pLM (43/57) est nettement inférieure à celle de l'homopolymère pFMMA. Ceci est en accord avec le fait que le copolymère possède moins de groupements ferrocényles que le pFMMA. Cependant, le facteur d'environ 20 entre les intensités de courant enregistrées pourrait également être lié à une conformation du pFMMA-*b*-pLM à la surface de l'électrode défavorable à son oxydation électrochimique. Ces résultats peuvent également être expliqués par un ralentissement de la diffusion des anions dans le matériau dû à la présence du bloc pLM. L'analyse des valeurs de potentiels, pour $t=20$ min, pour ces deux polymères indiquent des valeurs similaires pour les pics anodiques alors que le pic cathodique pour le pFMMA est compris entre 0,3-0,4 V et celui du pFMMA-*b*-pLM entre 0,4-0,5 V. L'ajout du bloc pLM déplace le potentiel de réduction vers des valeurs plus positives comme cela a aussi été observé lors de l'électrochimie en solution ce qui traduit une réversibilité plus rapide du processus d'oxydation/réduction dans le cas du pFMMA-*b*-pLM. En d'autres termes, la présence du bloc pLM semble diminuer le nombre de groupes ferrocényles accessibles pour le processus électrochimique mais, par contre, pour ceux qui le sont, le processus de transfert électronique est plus rapide. Dans les deux cas, une chute de l'intensité du courant est observée au cours du temps, plus importante pour le pFMMA puisqu'après 15 h une valeur d'intensité de courant similaire à celle du pFMMA-*b*-pLM est enregistrée. Comme précédemment, un gonflement des polymères conduisant à une diminution de la vitesse de diffusion de l'électrolyte pourrait être à l'origine de ces modifications.

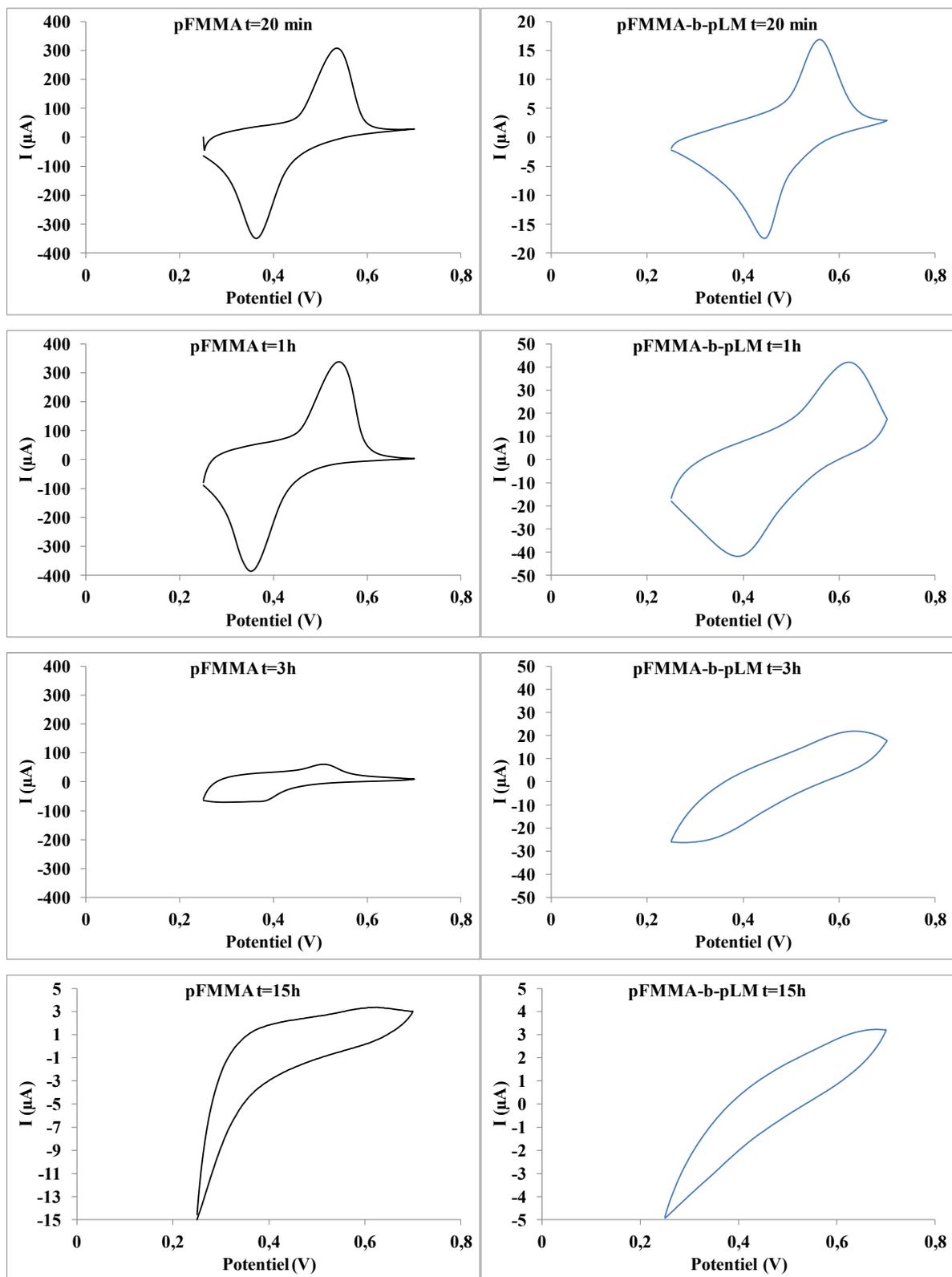


Figure IV-10. Voltampérogrammes cycliques enregistés après différents temps de test pour un revêtement pFMMA (21% en noir) et pFMMA-b-pLM (21% en bleu) déposés sur une électrode en carbone vitreux et sollicités pendant 15h avec un balayage de potentiel entre 0,25 et 0,7 V vs AgCl, à 25 mV/s, avec une fréquence de 20 minutes de sollicitation suivie par 20 minutes de repos.

2.3. Comparaison de la stabilité électrochimique des revêtements à base de pFMOEMA et de pFMOPMA

La comparaison des voltampérogrammes cycliques enregistrés pour les revêtements préparés à partir de solutions à 21% en masse de pFMOEMA et pFMOPMA indique une meilleure stabilité dans le temps de ces derniers par rapport au revêtement pFMMA correspondant. En effet, pour ces deux homopolymères, on constate qu'ils conservent les vagues anodique et cathodique jusqu'à 2h, comme l'illustre la Figure IV-11.

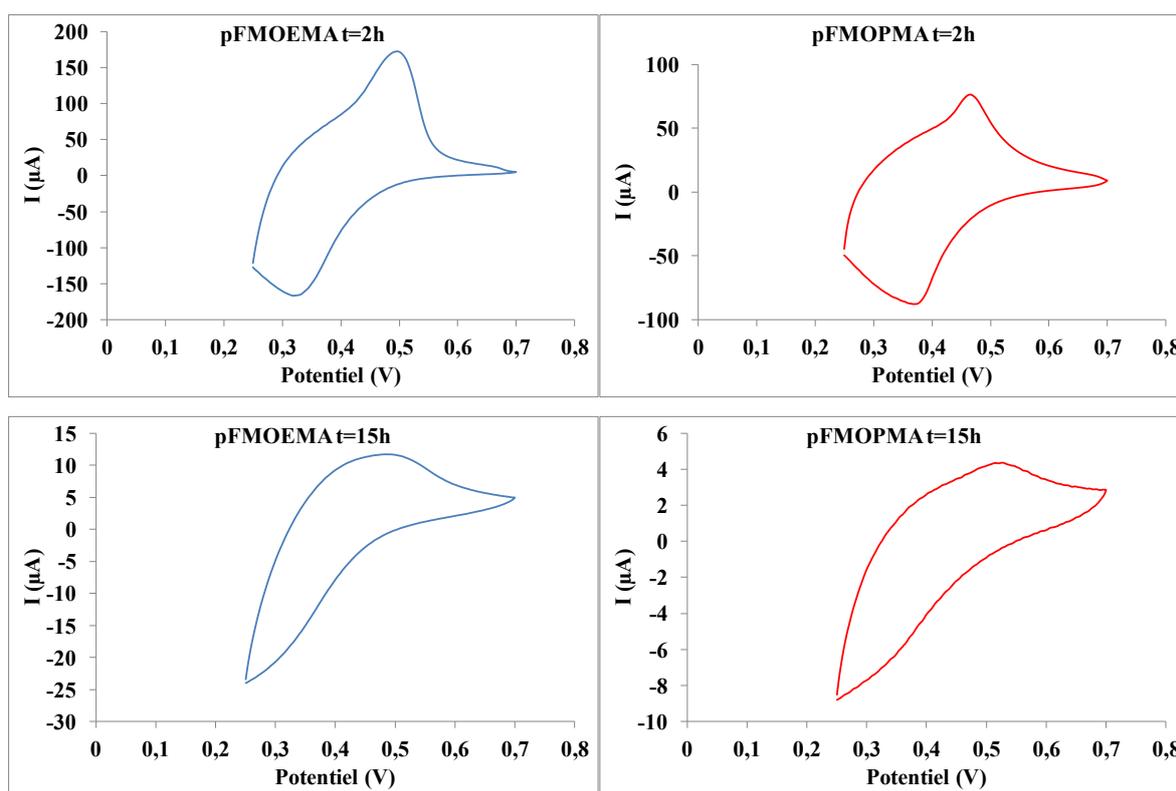


Figure IV-11. Voltampérogrammes cycliques enregistrés après 2h, et 15h dans de l'eau de mer artificielle, entre de 0,25 à 0,7 V vs AgCl, à 25 mV/s, avec une fréquence de 20 minutes de balayages de potentiels et 20 minutes de repos. Les revêtements pFMOEMA et pFMOPMA ont été préparés à partir d'une solution à 21% en masse.

Comme précédemment, l'application d'un balayage de potentiels sur plusieurs heures conduit à une diminution de l'intensité de courant. Cependant, après 15h, les vagues anodique et cathodique sont encore visibles pour le revêtement pFMOPMA. Ces observations, associées à celles du pFMMA, semblent indiquer que les groupes ferrocényles s'éloignent plus rapidement de la surface de l'électrode lorsque les chaînes latérales sont courtes. Autrement dit, les chaînes latérales plus longues mettent plus de temps à s'éloigner de la surface. Lorsque des solutions de pFMOEMA et de pFMOPMA plus concentrées (35% en masse) sont utilisées, les vagues anodique et cathodique disparaissent au bout de 3h et non au bout de 2h comme cela a été montré avec une concentration

massique de 21% (Figure IV-11). Pour le revêtement à base de pFMOPMA (solution à 35% en masse), les vagues anodique et cathodique sont encore visibles après 15h dans certains puits. Ceci semble donc confirmer que l'augmentation de l'épaisseur du film associée à une plus grande longueur du bras espaceur pourrait conduire au maintien du signal redox sur plusieurs heures. Cependant, cette observation ne peut rester qu'une hypothèse du fait d'un manque de reproductibilité dans le dépôt des solutions sur l'électrode de travail mais aussi car certains puits ne conservent pas les vagues anodique et cathodique jusqu'à la fin des 15h de balayage de potentiels.

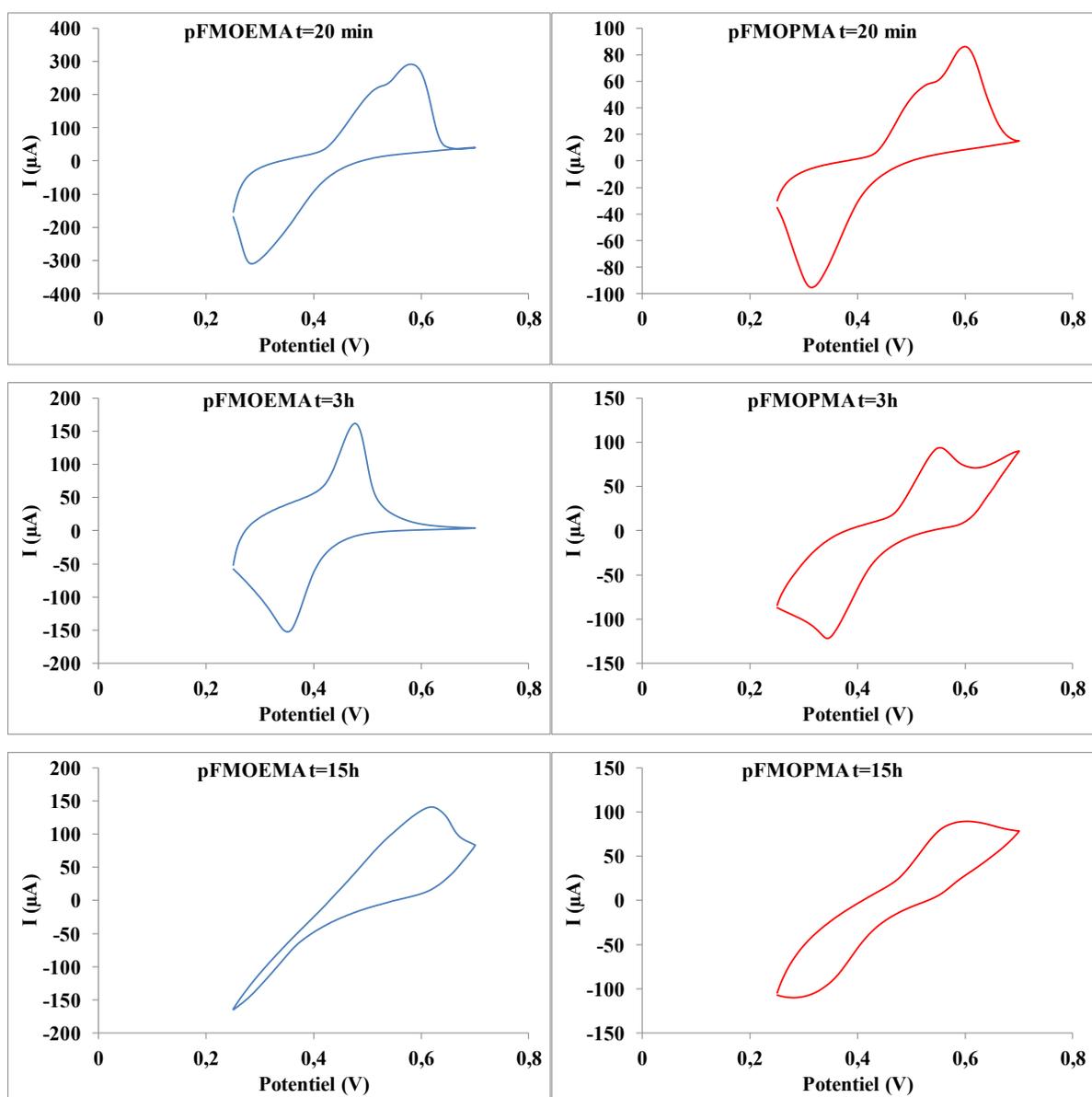


Figure IV-12. Voltampérogrammes cycliques enregistrés après 20 minutes, 3h et 15h de balayages d'oxydation/réduction avec une fréquence de 20 minutes de sollicitation et 20 minutes de repos, dans l'eau de mer artificielle pour des revêtements pFMOEMA et de pFMOPMA préparés à partir d'une solution de polymère à 35% en masse.

3. PROPRIÉTÉS ANTI-ADHÉSION BACTÉRIENNE *IN VITRO*

3.1. Test d'anti-adhésion bactérienne

Les premiers tests rapportés dans la littérature sur le développement d'un bio-essai anti-adhésion sur revêtements en microplaque ont été élaborés par Stafslie et al.^{192,193} Au laboratoire, des tests d'anti-adhésion bactérienne conçus pour des revêtements ont été développés, à partir de 2006, dans des microplaques 96 puits. Le premier protocole mis au point a permis d'étudier l'effet des revêtements sur l'inhibition de la croissance de bactéries marines et sur l'inhibition de l'adhésion et de la croissance de micro-algues marines en phase benthique. Ce test réalisé dans des microplaques en poly(styrène) (PS) a ainsi permis de mettre en évidence l'activité inhibitrice, par exemple, de revêtements porteurs de groupes ammoniums tertiaires¹⁹⁴ ou encore de revêtements à base de copolymères diblocs méthacrylates de tri-alkylsilyle.¹⁹⁵ Dans ces conditions, des coupons de films PVC revêtus de peinture à tester sont déposés au fond des puits d'une microplaque en PS transparente. L'avantage d'un tel système (microplaque 96 puits) est qu'il permet d'une part de travailler avec de faibles quantités de polymères, et d'autre part, d'analyser plusieurs revêtements en même temps et en répliqués. La microplaque est considérée comme un système statique, fermé, ou aucun fluide ne rentre ou ne sort durant la manipulation. Les systèmes et protocoles en microplaques sont actuellement très largement utilisés pour l'étude des biofilms et pour le criblage de l'activité anti-adhésion de molécules actives tels que les biocides.¹⁹⁶

La quantification des bactéries est effectuée par un marquage de ces dernières associé à des mesures en spectrophotométrie de fluorescence. Il existe plusieurs types de marqueurs à savoir : le cristal violet (ou violet de gentiane),¹⁹⁷ le 4',6'-diamidino-2-phénylindole (DAPI),¹⁹⁸ le SYTO® 61¹⁹⁶ et le SYTO® 13.¹⁹⁶ Dans notre cas, nous avons utilisé le SYTO® 61. Le choix de notre bactérie s'est orienté sur la bactérie nommée TC8 (TC pour Toulon Collection). Cette bactérie appartient à la classe des *γ-proteobacteria*¹⁹⁹, rattachées à l'ordre des Alteromonales.¹⁹⁹ Cette bactérie a été sélectionnée pour sa sensibilité vis-à-vis des revêtements testés.

Afin de réaliser un test sur un revêtement, certaines conditions au préalable sont requises telles que la connaissance de la phase optimale d'adhésion, du temps d'ensemencement et de la densité d'ensemencement. Les paramètres utilisés sont ceux issus des travaux réalisés au sein de notre laboratoire, et sont les suivants :

- l'ensemencement de la microplaque est réalisé avec des bactéries dont la phase de croissance est stationnaire afin d'éviter toute multiplication de bactéries au cours du test.

- Afin d'augmenter leur capacité à adhérer, les bactéries sont mises dans un état de stress en étant introduite dans un milieu pauvre en carbone (eau de mer artificielle ASW).
- Le temps d'adhésion a été déterminé à 15h pour la bactérie TC8 et la densité optimale d'ensemencement a été fixée à 0,3. Le taux d'adhésion est calculé à partir d'un témoin positif, le PS.

Il est à noter que durant la rédaction de ce manuscrit, aucun test de toxicité n'a été réalisé. En effet, l'objectif de ce travail a consisté à prouver la faisabilité du test électrochimique. Des tests de toxicité seront bien entendu à réaliser. Le SYTO® 61 a été utilisé en tant que marqueur d'ADN pour quantifier les bactéries adhérees sans être perturbé par toute adsorption aspécifique de ce dernier à la surface des revêtements.

Dans notre étude, les effets d'inhibition de l'adhésion de la bactérie marine TC8 sont mesurés sur les revêtements à base de groupements ferrocényles déposés au fond des puits d'une microplaque 96 puits Dropsens décrite ci-dessus. La plaque, une fois préparée, est fixée sur son support et les huit puits d'une même colonne sont connectés à un potentiostat comportant 8 voies. Les mêmes conditions peuvent être ainsi appliquées aux huit puits de façon indépendante. Huit conditions différentes peuvent également être envisagées mais n'avaient pas lieu d'être appliquées dans notre protocole. Lors du test, la microplaque avec son support sont placés sous agitation dans une enceinte de culture (Figure IV-13).



Figure IV-13. Schéma de montage adapté aux bio-essais.

3.2. Activité anti-adhésion bactérienne des revêtements à base de groupements ferrocényles

L'activité anti-adhésion de trois homopolymères, pFMMA, pFMOEMA, pFMOPMA et d'un copolymère pFMMA-b-pLM (43/57), a été évaluée *in vitro*. Le protocole expérimental détaillé se trouve dans le chapitre V, partie expérimentale.

Le dépôt des polymères est réalisé via une seringue sur chaque électrode de travail des 16 puits testés (deux colonnes par polymère) (Etape 1, Figure IV-3). Après évaporation, les propriétés redox du revêtement formé sont contrôlées par voltampérométrie cyclique en présence d'eau de mer artificielle comme électrolyte et entre 0,25 et 0,7 V (Etape 2, Figure IV-3). Cette étape permet également de procéder à un rinçage du revêtement pour éliminer toute trace de toluène, qui pourrait être toxique pour la souche TC8. Les deux colonnes sont alorsensemencées avec la même solution bactérienne (Etape 3, Figure IV-14). Au cours de la durée d'incubation de 15h, le revêtement présent dans la colonne 1 sera sollicité par un balayage de potentiels alors que le revêtement déposé dans la colonne 2 ne sera pas sollicité. Après 15h d'incubation, un marquage des bactéries est réalisé avec le marqueur Syto® 61 et le taux d'adhésion de la bactérie TC8 est évalué par mesure de fluorescence à partir d'un contrôle d'adhésion en poly(styrène) (Etape 4, Figure IV-14).

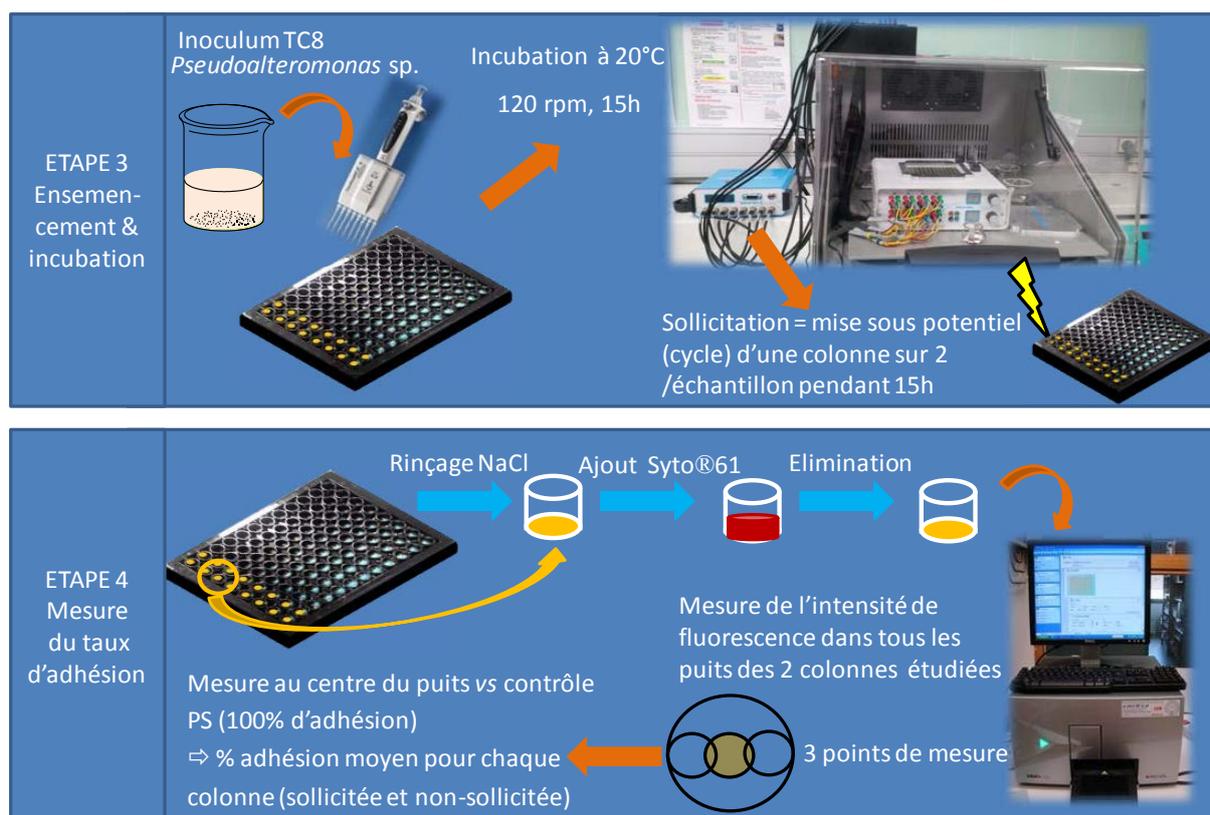


Figure IV-14. Etapes de réalisation de test bio-essai.

Les résultats obtenus pour les taux d'adhésion sont présentés sur la Figure IV-15.

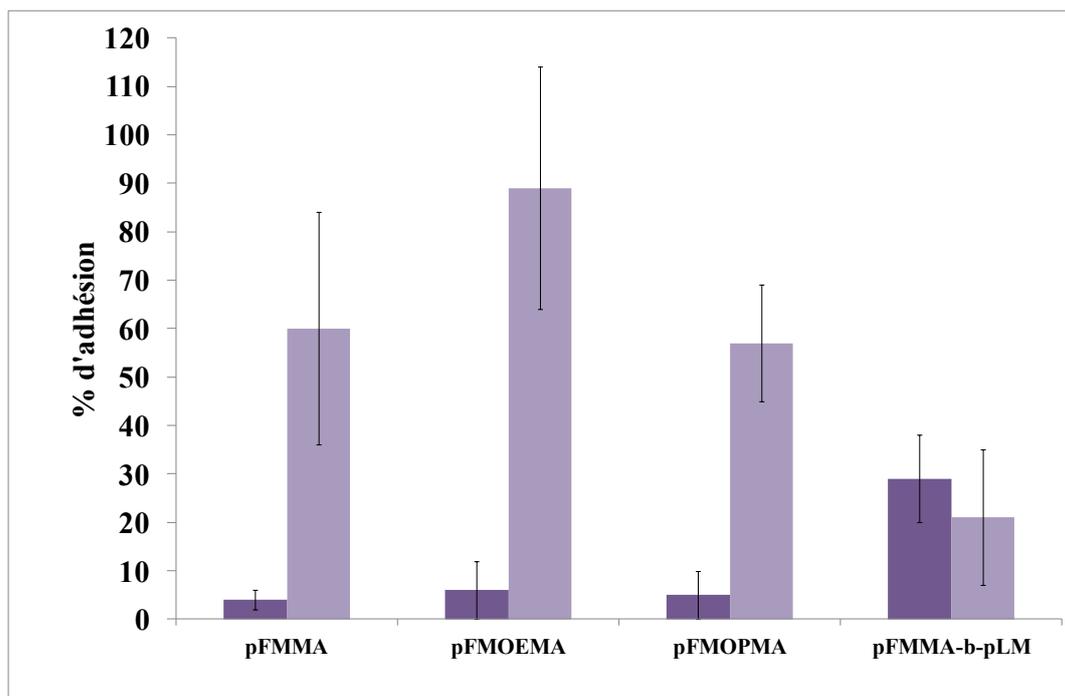


Figure IV-15. Valeurs des taux d'adhésion obtenues pour les différents revêtements testés en présence de la bactérie marine TC8 par rapport au PS (violet : puits ayant subi un balayage de potentiels ; violet pâle : puits non sollicités).

L'analyse des résultats révèle trois informations importantes :

- Pour les trois homopolymères, le taux d'adhésion est réduit par rapport au témoin (ensemencement d'une plaque PS en même temps que la préparation de la plaque électrochimique) ;
- L'application d'un balayage de potentiels accroît les propriétés anti-adhésives des homopolymères, avec des taux d'adhésion inférieurs à 10 % pour les trois homopolymères ;
- L'application d'un balayage de potentiels ne modifie pas les propriétés anti-adhésives du revêtement à base du copolymère dibloc pFMMA-*b*-pLM.

Ces premiers tests d'anti-adhésion sont particulièrement encourageants puisqu'ils valident l'effet des propriétés redox du revêtement sur l'adhésion de la TC8. Les trois homopolymères testés sont efficaces et l'effet de la longueur de l'espaceur ne peut donc pas être discuté. L'activité observée peut reposer sur (i) un transfert de charges entre la surface et la bactérie lors de l'oxydation électrochimique de la surface, comme rapporté dans la littérature et/ou sur (ii) une modification des propriétés de surface dont l'énergie de surface, sous application d'un potentiel.

Par rapport à l'homopolymère pFMMA, le pourcentage d'adhésion est divisé de moitié pour le polymère pFMMA-*b*-pLM, avant balayage du potentiel. La surface du revêtement à base du

copolymère semble être de composition chimique différente du pFMMA. L'incompatibilité des deux blocs mise en évidence précédemment en DSC peut conduire à une séparation de phases faisant apparaître en surface soit les chaînes pLM soit une juxtaposition de domaines de nature chimique différente. Cette dernière hypothèse pourrait expliquer une diminution du taux d'adhésion de la bactérie TC8, comme précédemment observé dans les études menées au laboratoire sur des copolymères diblocs à base de poly(diméthylsiloxane)²⁰⁰ pour lesquels une hétérogénéité de composition chimique en surface a été mise en évidence. De plus, Gudipati et al.²⁰¹ ont montré que lorsqu'une surface présente une hétérogénéité optimale à l'échelle nanométrique en termes de composition, de morphologie et de topographie, elle devient énergétiquement défavorable pour une adsorption de protéines via des interactions hydrophobes ou hydrophiles, ce qui affaiblit les interactions de l'organisme lui-même avec la protéine. Des analyses complémentaires en microscopie à force atomique et des mesures d'angles de contact devront être réalisées afin de mieux définir le mode d'action des polymères synthétisés. D'autres copolymères avec une proportion variable pour le bloc ferrocène devront être testés.

4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré que les revêtements à base de polymères ferrocényles présentent des propriétés redox en eau de mer artificielle. Leurs potentiels redox sont similaires à ceux enregistrés pour les polymères correspondants en solution. Toutefois, les propriétés électrochimiques des revêtements immergés dans l'eau de mer artificielle se maintiennent difficilement au cours du temps. Ces pertes de propriétés semblent dépendre des cinétiques de diffusion de l'électrolyte au sein du revêtement car un maintien sur une plus longue durée est obtenu pour des revêtements plus épais. Cependant, un contrôle précis de l'épaisseur des revêtements déposés sera nécessaire pour confirmer cette hypothèse. Celle-ci pourra également être confortée par un changement d'électrolyte. Lors de la rédaction de ce manuscrit, plusieurs questions se sont posées quant à la manière de contrôler le dépôt. Il serait probablement intéressant pour s'affranchir de variations d'épaisseurs de greffer les chaînes polymères à la surface de l'électrode de travail ou bien de travailler avec des monocouches par application au spin-coating.

Malgré ces nombreuses questions en suspens, nous avons pu utiliser ces conditions pour réaliser des bio-essais sur nos revêtements polymères déposés au fond des puits. Les résultats obtenus sont très encourageants, même s'ils ne permettent pas, pour le moment, d'affirmer si l'inhibition de l'adhésion de la bactérie TC8 sur la surface est directement liée à l'application du potentiel. En effet, s'agit-il du simple gonflement du revêtement qui empêche l'adhésion des bactéries sur la surface par un phénomène mécanique ? Ou est-ce, comme espéré, un transfert de charges lors de l'application

d'un potentiel ? Plusieurs études devront être réalisées afin de mieux comprendre à la fois l'origine de la disparition des vagues anodique et cathodique mais aussi le mécanisme permettant d'empêcher l'adhésion des bactéries marines.

Chapitre V

PARTIE EXPERIMENTALE

SOMMAIRE

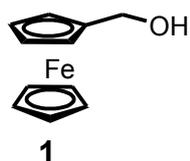
Chapitre V	
1. Synthèse de monomères.....	139
2. Synthèse d'homopolymères et copolymères diblocs.....	151
2.1. Synthèse d'homopolymères à base de ferrocène, $M_n^{th}=10000$ g/mol.....	151
2.2. Synthèse de copolymères diblocs	153
3. Caractérisation des polymères.....	154
3.1. Détermination de la conversion en monomère et caractérisation des polymères	154
3.1.1. FMMA.....	154
3.1.2. FMOEMA	156
3.1.3. FMOPMA	157
3.1.4. FMOBMA	158
3.1.5. FMOMEMA.....	159
3.2. Détermination de la proportion molaire dans les copolymères diblocs.....	160
3.2.1. pFMMA-b-pLM	160
3.2.2. pFMOPMA-b-pLM	161
3.2.3. pFMOBMA-b-pLM	162
3.2.4. pFMOMEMA-b-pLM	163
3.3. Chromatographie d'exclusion stérique	164
3.4. Calorimétrie différentielle à balayage.....	164
3.5. Analyse thermogravimétrique.....	164
4. Électrochimie des monomères et polymères.....	165
5. Test anti-adhésion bactérienne <i>in vitro</i>	166

1. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES

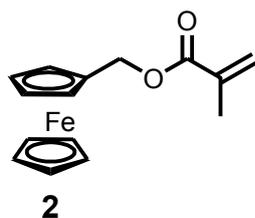
Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés à l'aide d'un appareillage de marque Bruker (RMN ^1H 250 ou 400 MHz) et (RMN ^{13}C 100,6 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisés dans le chloroforme (CDCl_3) ou le toluène (C_7D_8) deutéré. Les multiplicités sont représentées par les abréviations suivantes : s : singulet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet, et les constantes de couplages par J exprimées en Hz.

Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre 3200 QTRAP (Applied Biosystems SCIEX) équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique (API) assistée pneumatiquement. L'échantillon est dissous dans 450 μL de dichlorométhane puis dilué au 1/100 dans une solution de méthanol à 3 mM d'acétate d'ammonium, 0,1 mM de chlorure de sodium et 0,1 mM d'iodure de potassium. La solution est introduite dans la source d'ionisation par infusion (pompe pousse-seringue Harvard Apparatus) à un débit de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. L'échantillon est ionisé en mode électrospray positif dans les conditions suivantes : tension de l'électrospray (ISV) : 5500 V ; tension d'orifice (OR) : 20 V ; pression du gaz de nébulisation (air) : 0,689 bar. L'échantillon a également été ionisé en mode électrospray négatif dans les conditions suivantes : tension de l'électrospray (ISV) : -4500 V ; tension d'orifice (OR) : -20 V ; pression du gaz de nébulisation (air) : 10 psi. Les spectres de masse (MS) ont été obtenus avec une trappe à ions linéaire.

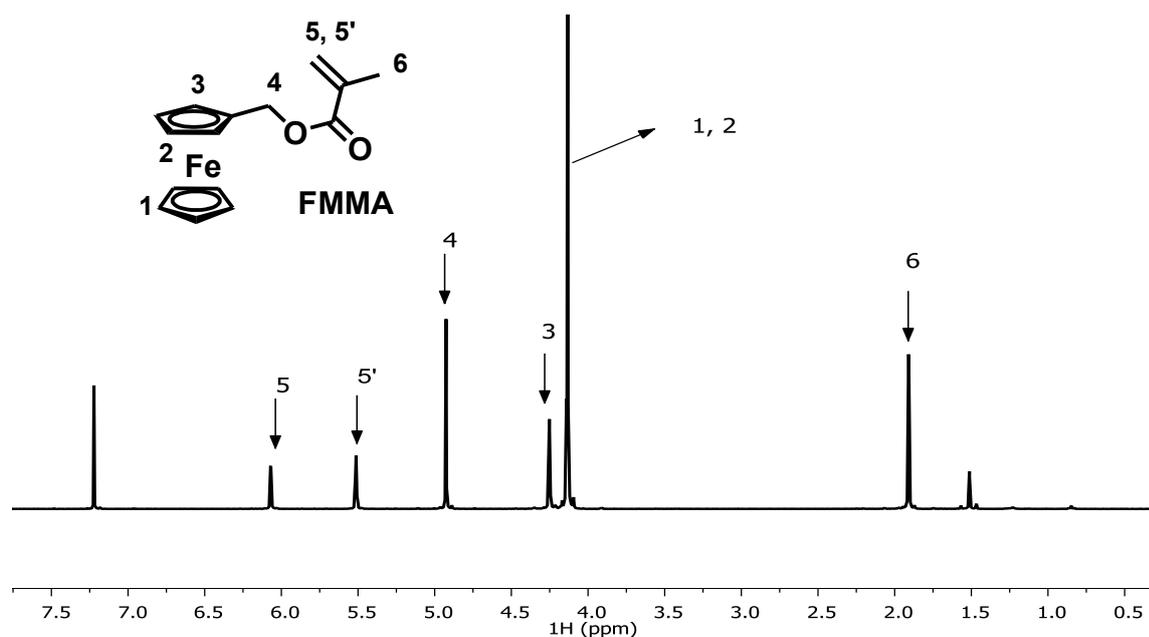
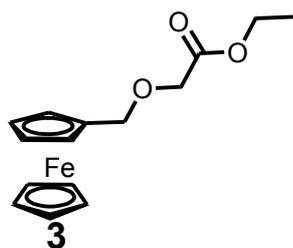
Le tétrahydrofurane anhydre (THF), l'alumine basique, and l'éther couronne 6 ont été fournis par Acros et utilisés tel que reçus. Le cyclohexane et l'acétate d'éthyle ont été utilisés tel que reçus par VWR. Le chlorure de méthacryloyle, 2-cyanoprop-2-yl-dithiobenzoate (CPDB), tétra-n-butylammonium hexafluorophosphate ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$), dichlorométhane anhydre (DCM), bromure d'allyle, ferrocèncarboxaldéhyde, hydrure de sodium (NaH 60% dispersion dans l'huile minérale), (2-bromoéthoxy)-tert-butyl diméthylsilane, chlorure d'ammonium, sulfate de magnésium (MgSO_4), hexane, toluène, solution de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF, 1M dans le THF), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), hydroxyde de sodium (NaOH), triéthylamine (Et_3N), carbonate de potassium (K_2CO_3), toluène- d_8 , tert-butyl(4-iodobutoxy)diméthylsilane, et le borane (BH_3 , 1 M dans le THF) ont été utilisés tel que reçus par Aldrich. Le 2,2-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Aldrich) a été purifié par recristallisation dans le méthanol.



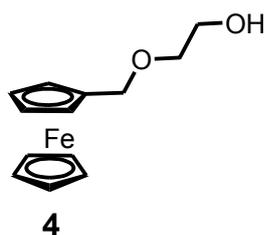
Ferrocène méthanol (FcMeOH, 1) : une suspension de LiAlH_4 (0,8 g ; 21,02 mmol ; 4,5 eq) dans l'éther diéthylique anhydre (30 mL) est chauffée à reflux sous argon. Une solution de ferrocène carboxaldéhyde (1 g ; 4,67 mmol ; 1 eq) dans l'éther diéthylique anhydre est ajoutée lentement. Le mélange est agité pendant 3h à reflux sous argon. La solution est refroidie à 0°C avant d'ajouter lentement l'éther diéthylique et de l'eau. Le mélange est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium (MgSO_4), filtrée et évaporée. 0,85 g (85%) d'un solide jaune est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le DCM. Pf : $78\text{-}80^\circ\text{C}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,60 (s, 1H, OH) ; 4,19 (s, 7H, $\text{C}_5\text{H}_5+\text{C}_5\text{H}_4$) ; 4,25 (s, 2H, C_5H_4) ; 4,31 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$). RMN ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 60,9 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) ; 68,1 (C_5H_4) ; 68,5 ($\text{C}_5\text{H}_5+\text{C}_5\text{H}_4$) ; 88,7 (C_5H_4).



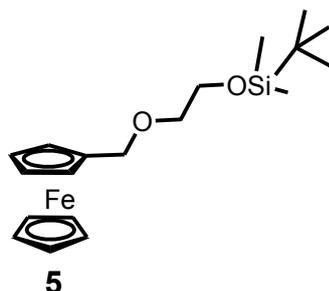
Méthacrylate de ferrocénylméthyle (FMMA, 2) : dans un tricol de 250 mL sont solubilisés 1,80 g (8,33 mmol ; 1 eq) de ferrocène méthanol dans 100 mL de DCM anhydre avant d'ajouter lentement 15 mL (104,70 mmol ; 12,60 eq) de triéthylamine sous argon. Le mélange est refroidi à 0°C . À cette solution, 1,8 mL de chlorure de méthacryloyle sont ajoutés goutte à goutte sur une période de 30 minutes, tout en maintenant la température à 0°C sous argon. Le mélange est ensuite agité pendant 2 h à cette même température puis à température ambiante pendant 24 h. La solution est lavée deux fois avec 150 mL d'une solution saturée de carbonate de potassium (K_2CO_3) pour éliminer l'excès de triéthylamine et les sels résultant n'ayant pas réagi. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 , filtrées et évaporées. Le produit est recristallisé avec du pentane pour conduire à 2,15 g (87%) d'un solide jaune. Pf : $74\text{-}75^\circ\text{C}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,94 (s, 3H, CH_3) ; 4,17 (m, 7H, Fc) ; 4,28 (s, 2H, Fc) ; 4,96 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Fc}$) ; 5,54 (s, 1H, $=\text{CH}_2$) ; 6,10 (s, 1H, $=\text{CH}_2$).

Figure V-1. Spectre RMN ^1H du FMMA dans le CDCl_3 .

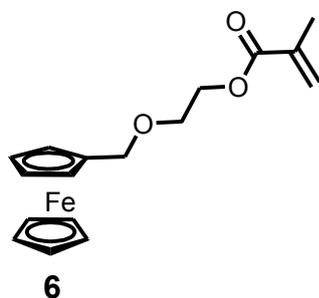
Acétate de 2-(ferrocénylméthoxy)éthyle (FMOEA, 3) : une suspension de NaH anhydre (0,2 g ; 5,09 mmol ; 1,1 eq) dans 100 mL de THF anhydre est agitée sous argon à température ambiante (T.A.) pendant 20 minutes. Le mélange est refroidi à 0°C , et une solution préalablement préparée du composé **1** (1 g ; 4,63 mmol ; 1 eq) dans 50 mL de THF anhydre est ajoutée pendant 10 à 15 minutes. La solution est agitée pendant 2 h à T.A.. À cette solution, sous argon, de l'éthylbromoacétate (0,56 mL ; 5,09 mmol ; 1,7 eq) est ajouté tout en maintenant la température à 0°C et sous agitation pendant 24 h à T.A.. Le solvant est éliminé partiellement, puis une solution saturée de chlorure d'ammonium est ajoutée et l'ensemble est extrait avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 , puis évaporée pour conduire à une huile orangée, 0,35 g (25%), après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (8/2). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,27 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $^3J = 7,2$ Hz) ; 4,02 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ; 4,13 (m, 9H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_4$, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$) ; 4,41 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Fc}$).



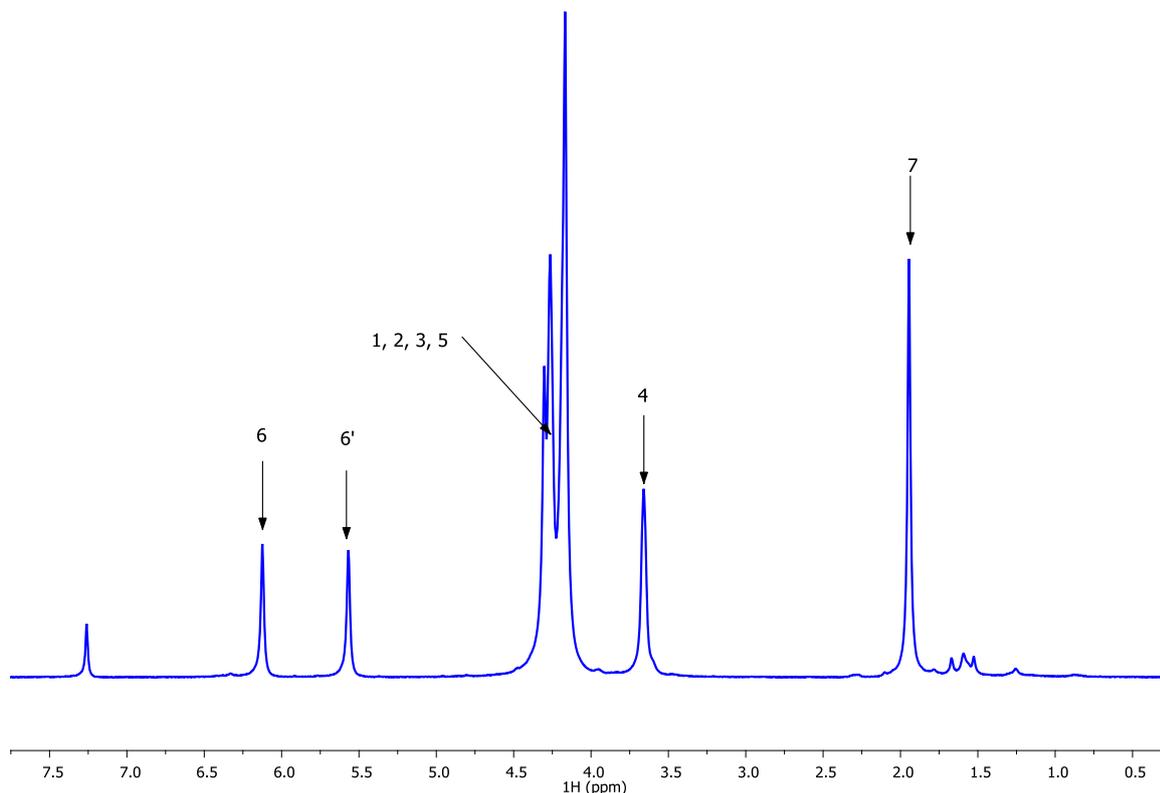
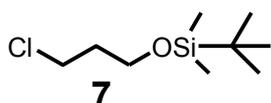
2-(ferrocénylméthoxy)éthanol (FMOE, 4) : le composé **4** peut être aussi obtenu en utilisant la procédure utilisée pour la synthèse du composé **1** en faisant réagir le composé **3** (0,6 g, 1,1 eq), LiAlH₄ (0,34 g, 4,5 eq) dans l'éther diéthylique anhydre (50 mL). Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice et DCM. Un solide orange correspondant au produit **4** est obtenu (0,41 g, 79%). Pf : 41°C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1,97 (s, 1H, OH) ; 3,53 (t, 2H, Fc-CH₂O-CH₂- , ³J = 4,4 Hz) ; 3,68 (q, 2H, -CH₂-OH, ³J=4,8 Hz) ; 4,14 (m, 7H, Fc) ; 4,24 (s, 2H, Fc) ; 4,32 (s, 2H, Fc-CH₂-O-). RMN ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 61,8 (Fc-CH₂O-CH₂-CH₂O-) ; 68,6 (C₅H₅) ; 69,5 (C₅H₄) ; 70,8 (C₅H₄) ; 83,1 (C₅H₄).



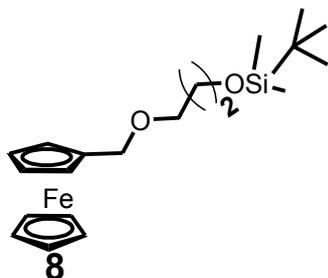
(2-(ferrocénylméthoxy)éthoxy)tert-butylidiméthylsilane (FMOETBDMS, 5) : une suspension de NaH anhydre (0,37 g ; 7,87 mmol ; 1,7 eq) dans 100 mL de THF anhydre est agitée sous argon à T.A. pendant 20 minutes. Le mélange est refroidi à 0°C, et une solution préalablement préparée du composé **1** (1 g ; 4,63 mmol ; 1 eq) dans 50 mL de THF anhydre est ajoutée, pendant 10 à 15 minutes. La solution est agitée pendant 2 h à T.A.. À cette solution, du 2-bromoéthoxy-*tert*-butyldiméthylsilane (1,7 mL ; 7,87 mmol ; 1,7 eq) est ajouté sous argon tout en maintenant la température à 0°C et ensuite sous agitation pendant 24 h à T.A.. Le solvant est éliminé partiellement, puis une solution saturée de chlorure d'ammonium est ajoutée et extraite avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄, puis évaporée pour conduire à une huile orangée de masse (1 g, 58%) après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (8/2). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,07 (s, 6H, -OSi(CH₃)₂) ; 0,91 (s, 9H, -OSi-C(CH₃)₃) ; 3,39 (t, 2H, -CH₂-OSi-C(CH₃)₃, ³J = 6,4 Hz) ; 3,89 (t, 2H, Fc-CH₂-O-CH₂-CH₂-OSi(-C(CH₃)₃), ³J = 6,4 Hz) ; 4,13 (m, 7H, Fc) ; 4,20 (s, 2H, Fc) ; 4,43 (s, 2H, -CH₂-Fc).



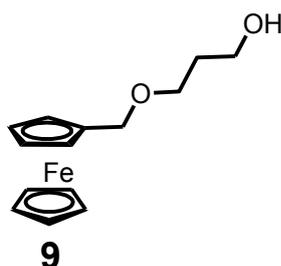
Méthacrylate de 2-(ferrocénylméthoxy)éthyle (FMOEMA, 6) : le composé **5** est synthétisé selon la procédure utilisée pour le composé **2** en faisant réagir le composé **4** (0,36 g ; 1,38 mmol ; 1 eq), de la triéthylamine (2,34 mL ; 17,35 mmol ; 12,60 eq) et du chlorure de méthacryloyle (0,29 mL ; 2,93 mmol ; 2,12 eq) dans du DCM anhydre (100 mL). 0,4 g (89%) d'une huile orange est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (9/1). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,87 (s, 3H, CH_3) ; 3,66 (t, 2H, $\text{Fc-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $^3\text{J} = 4,8$ Hz) ; 4,02 (m, 7H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_4$) ; 4,11 (s, 2H, C_5H_4) ; 4,13 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-Fc}$) ; 4,18 (t, 2H, $\text{Fc-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C=O}$, $^3\text{J} = 5,2$ Hz) ; 5,29 (s, 1H) ; 6,14 (s, 1H). RMN ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 18,2 ($-\text{CH}_3$) ; 63,8 ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$) ; 67,3 (C_5H_5) ; 68,4 (C_5H_4) ; 69,3 (C_5H_4) ; 83,0 (C_5H_4) ; 125,7 ($-\text{CH}_2=\text{C-}$) ; 136,0 ($-\text{C}=\text{CH}_2\text{-}$) ; 167,3 ($-\text{C}=\text{O}$). MS (EI), m/z calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{FeO}_3$ 328,08 ; trouvé 328 $[\text{M}]^+$.

Figure V-2. Spectre RMN ^1H du FMOEMA dans du CDCl_3 .

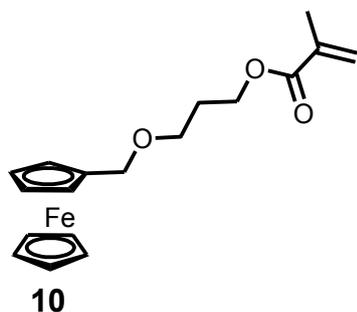
(3-chloropropoxy)tert-butyldiméthylsilane (CPTBDMS, 7) : dans un tricol de 250 mL équipé d'un agitateur magnétique sont mélangés 4,5 mL (1 eq) de 3-chloropropanol dans 100 mL de DCM anhydre sous atmosphère d'argon. Le mélange est refroidi à 0°C , puis 8,8 mL (1,19 eq) de triéthylamine sont ajoutés goutte à goutte. Une fois le mélange terminé, on ajoute une solution préalablement préparée de (chloro)tert-butyldiméthylsilane (TBDMSCl) (9 g ; 1,13 eq) dans 15 mL de DCM tout en maintenant la température à 0°C . Une fois la conversion complète, le mélange est filtré, extrait avec du DCM, lavé avec de l'eau, séché sur MgSO_4 et évaporé. 9,03 g (82%) d'un liquide incolore sont obtenus après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le DCM. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) : δ = 0,05 (s, 6H, Si-(CH_3)₂) ; 0,89 (s, 9H, Si-C(CH_3)₃) ; 1,93 (m, 2H, CH_2) ; 3,62 (t, J = 6,5 Hz, 2H, Cl- CH_2) ; 3,74 (t, J = 5,5 Hz, 2H, O- CH_2). RMN ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) : δ = 5,5 (C, Si-(CH_3)₃) ; 18,2 (C, quaternaire) ; 25,9 (C, Si-(CH_3)₂) ; 35,5 (C, Cl- CH_2) ; 41,5 (C, CH_2) ; 59,4 (C, CH_2 -O).



(3-ferrocénylméthoxy)propoxy)tert-butyldiméthylsilane (FMOPTBDMS, 8) : le composé **8** est synthétisé selon la procédure utilisée pour le composé **5** en faisant réagir le composé **1** (1 g ; 1 eq), du (3-chloropropoxy)*tert*-butyldiméthylsilane (3,18 g ; 1,1 eq) et le NaH (0,37 g ; 1,1 eq) dans du DMF anhydre (100 mL). 1,5 g (28%) d'une huile orange sont obtenus après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (8/2). RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,06 (s, 6H, $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$) ; 0,91 (s, 9H, $-\text{OSi}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 1,91 (m, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 3,5 (t, 2H, $^3J = 6,4$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{OSi}-$) ; 3,62 (t, 2H, $^3J = 6,4$ Hz, $\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 4,14 (m, 7H, $\text{C}_5\text{H}_5+\text{C}_5\text{H}_4$) ; 4,24 (s, 2H, C_5H_4) ; 4,47 (s, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{O}-$).



3-(ferrocénylméthoxy)propanol (FMOP-1-ol, 9) : le composé **9** est synthétisé selon la procédure utilisée pour le composé **4** en faisant réagir le composé **8** (1,4 g ; 1 eq), avec du TBAF (7,58 mL, 7,58 mmol, 2,1 eq) dans du THF anhydre (100 mL). 0,8 g (80%) d'un solide orange est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant du DCM comme éluant. Pf : 32°C. RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,81 (q, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $^3J = 5,6$ Hz) ; 2,41 (s, 1H, OH) ; 3,63 (t, 2H, $\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$, $^3J = 6$ Hz) ; 3,74 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $^3J = 4,8$ Hz) ; 4,13 (m, 7H, $\text{C}_5\text{H}_5+\text{C}_5\text{H}_4$) ; 4,21 (s, 2H, C_5H_4) ; 4,28 (s, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{O}-$). RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 31,9 ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{Fc}$) ; 61,8 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 68,4 ($\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 69,0 (C_5H_5) ; 69,1 (C_5H_4) ; 69,3 (C_5H_4) ; 83,2 (C_5H_4).



Méthacrylate de 3-(ferrocénylméthoxy)propyle (FMOPMA, 10) : le composé **10** est synthétisé selon la procédure utilisée pour le composé **2** en faisant réagir le composé **9** (0,35 g ; 1 eq), Et₃N (1,63 g ; 12,60 eq) et le chlorure de méthacryloyle (0,28 g ; 2,12 eq) dans du DCM anhydre (100 mL). On obtient après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (9/1) 0,38 g (88%) d'une huile orange. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1,92 (m, 5H, -OCH₂-CH₂-CH₂-O- et -CH₃) ; 3,51 (t, 2H, ³J = 6,4Hz, Fc-CH₂O-CH₂-) ; 4,12 (m, 7H, C₅H₅+C₅H₄) ; 4,21 (m, 4H, -OCH₂-Fc et -OCH₂-CH₂-) ; 4,26 (s, 2H, C₅H₄) ; 5,53 (s, 1H) ; 6,07 (s, 1H). RMN ¹³C (100,6 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 18,2 (-CH₃) ; 28,9 (-OCH₂-CH₂-CH₂-O-) ; 61,7 (-CH₂O-C=O) ; 66,1 (Fc-CH₂O-CH₂-) ; 68,3 (C₅H₅) ; 69,0 (C₅H₄) ; 69,2 (C₅H₄) ; 83,4 (C₅H₄) ; 125,1 (CH₂=CH-) ; 136,2 (-C=CH₂) ; 167,1 (-C=O). MS (EI), m/z calculé pour C₁₈H₂₂FeO₃ 342,09 ; trouvé 342 [M]⁺.

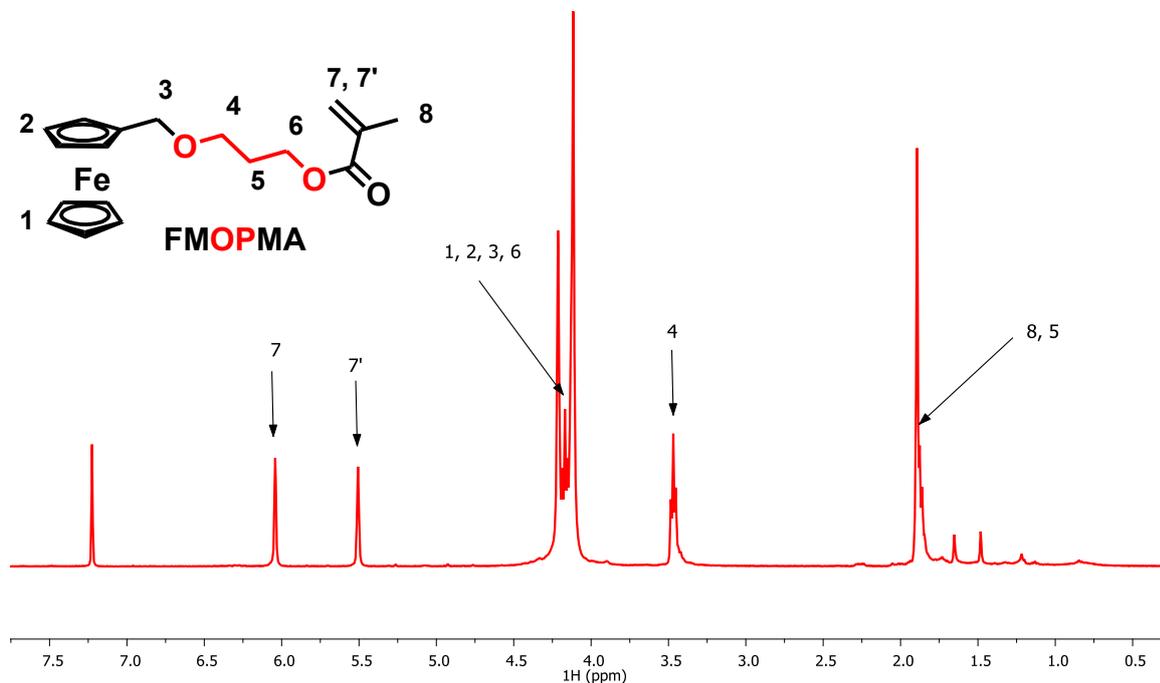
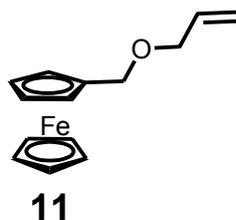
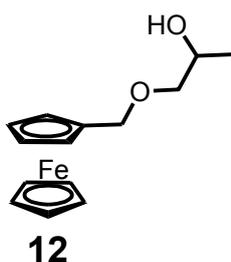
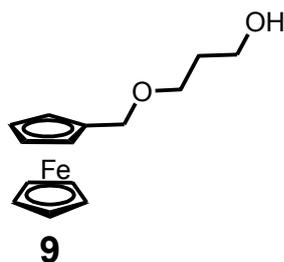


Figure V-3. Spectre RMN ¹H du FMOPMA dans du CDCl₃.

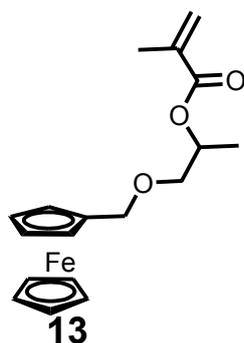


1-(allyloxyméthyl)ferrocène (AMF, 11) : le composé **11** est synthétisé selon la procédure utilisée pour le composé **5** en faisant réagir le composé **1** (1 g ; 4,63 mmol ; 1 eq), le bromure d'allyle (6,15 g ; 50,90 mmol ; 1,1 eq) et le NaH (0,2 g ; 50,90 mmol ; 1,1 eq) dans du THF anhydre (200 mL), sous argon. On obtient une huile orange de masse 1,09 g (92%) après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (8/2). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,00 (d, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-CH-}$, $^3J = 4,8$ Hz) ; 4,15 (s, 7H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_4$) ; 4,26 (s, 2H, C_5H_4) ; 4,3 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-Fc}$) ; 5,19 (d, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$, $^2J = 10,4$ Hz) ; 5,29 (d, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$, $^2J = 17,2$ Hz cis) ; 5,92 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 68,2 ($\text{Fc-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$) ; 68,3 (C_5H_5) ; 69,3 (C_5H_4) ; 70,6 (C_5H_4) ; 83,3 (C_5H_4) ; 116,7 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$) ; 134,8 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

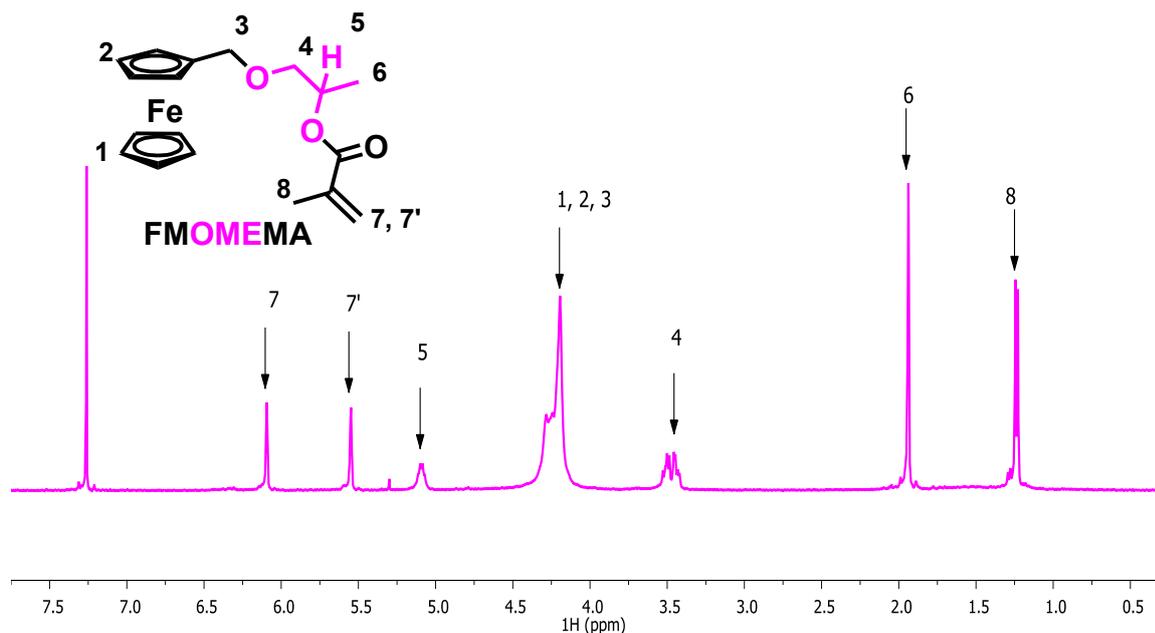
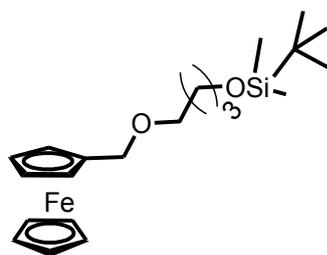


3-(ferrocénylméthoxy)propanol (FMOP-1-ol, 9) et **1-(ferrocénylméthoxy)propan-2-ol (FMOP-2-ol, 12)** : dans un tricol de 250 mL, le composé **11** (1 g ; 3,90 mmol ; 1 eq) est dissout dans du THF anhydre (100 mL) puis 4 mL de BH_3 (1M solution dans le THF) sont ajoutés, goutte à goutte, à 0°C pendant une période de 30 minutes sous argon. Le mélange est ensuite agité 1 à 2 h à T.A.. A ce mélange, une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH ; 3M) (0,9 mL) est ajoutée goutte à goutte, suivie de 0,5 mL d'une solution de H_2O_2 (30%) durant une période de 20 à 30 minutes, tout en maintenant la température à 0°C . Après 1 h à T.A., le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle, séché sur MgSO_4 puis évaporé pour donner un résidu orange qui est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (8/2). La première fraction est un solide orange correspondant au produit **9** (0,5 g, 47%), et la deuxième fraction est également un solide orange correspondant au produit **12** (0,2 g, 19%).
 Composé **9** : Pf : 32°C . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,81 (q, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $^3J = 5,6$ Hz) ; 2,41 (s, 1H, OH) ; 3,63 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J = 6$ Hz) ; 3,74 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $^3J = 4,8$ Hz) ; 4,13 (m, 7H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_4$) ; 4,21 (s, 2H, (s, 2H, Fc) ; 4,28 (s, 2H, $\text{Fc-CH}_2\text{-O-}$). RMN ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 31,9 ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-Fc}$) ; 61,8 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) ; 68,4 ($\text{Fc-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$) ; 69,0 (C_5H_5) ; 69,1 (C_5H_4) ; 69,3 (C_5H_4) ; 83,2 (C_5H_4). MS (EI), m/z calculé pour

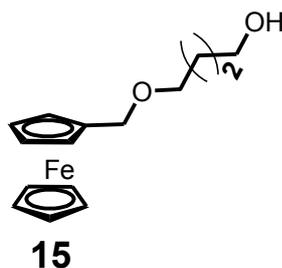
$C_{14}H_{18}FeO_2$ 274,07, trouvé 274 $[M]^+$. Composé **12** : Pf : 43°C. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 1,11 (d, 3H, $-CH_3$, $^3J=6,4$ Hz) ; 2,37 (s, 1H, OH) ; 3,20 (t, 1H, $Fc-CH_2O-CH_2-$, $^3J = 8,8$ Hz) ; 3,42 (dd, 1H, $Fc-CH_2O-CH_2-$, $J = 9,6$ et 2,8 Hz) ; 3,92 (m, 1H, $CHOH$) ; 4,13 (m, 7H, $C_5H_5+C_5H_4$) ; 4,23 (s, 2H, C_5H_4) ; 4,32 (s, 2H, $-OCH_2-Fc$). RMN ^{13}C (100,6 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 18,5 ($-CH_3$) ; 66,0 ($-CHOH$) ; 75,2 ($Fc-CH_2O-CH_2-$) ; 68,2 (C_5H_5) ; 68,3 (C_5H_4) ; 69,2 (C_5H_4) ; 82,8 (C_5H_4). MS (EI), m/z calculé pour $C_{14}H_{18}FeO_2$ 274 ; trouvé 274 $[M]^+$.



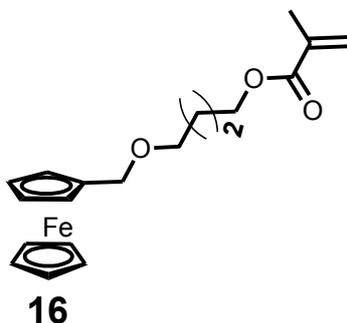
Méthacrylate de (2-ferrocénylméthoxy)-1-méthyléthyle (FMOMEMA, 13) : le composé **13** est synthétisé selon la procédure utilisée pour le composé **2** en faisant réagir le composé **12** (0,27 g ; 1 eq), Et_3N (1,23 g ; 12,60 eq) et le chlorure de méthacryloyle (0,21 g ; 2,12 eq) dans du DCM anhydre (30 mL). Après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (9/1), 0,29 g (88%) d'une huile orange est obtenu. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 1,26 (d, 3H, $-HCH_3$, $^3J = 6,4$ Hz) ; 1,94 (s, 3H, $CH_2=C(CH_3)$) ; 3,50 (m, 2H, $-OCH_2-CHCH_3-O-$) ; 4,13 (m, 7H, $C_5H_5+C_5H_4$) ; 4,20 (s, 2H, C_5H_4) ; 4,30 (s, 2H, $-OCH_2-Fc$) ; 5,15 (m, 1H) ; 5,53 (s, 1H) ; 6,08 (s, 1H). RMN ^{13}C (100,6 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 16,6 ($-HCH_3$) ; 18,2 ($CH_2=C(CH_3)$) ; 68,3 ($-CH-CH_3$) ; 69,1 (C_5H_5) ; 69,2 (C_5H_4) ; 69,6 (C_5H_4) ; 71,9 ($Fc-CH_2O-CH_2-$) ; 83,2 (C_5H_4) ; 125,2 ($CH_2=C-$) ; 136,4 ($-C=CH_2$) ; 166,8 ($-C=O$). MS (EI), m/z calculé pour $C_{18}H_{22}FeO_3$ 342 ; trouvé 342 $[M]^+$.


 Figure V-4. Spectre RMN ¹H du FMOMEMA dans du CDCl₃.

14
4-ferrocénylméthoxy)butoxy)tert-butyl diméthylsilane (FMOBTBDMS,

14) : le composé **14** est synthétisé selon la procédure utilisée pour le composé **5** en faisant réagir le composé **1** (6 g ; 1 eq) et le (4-iodobutoxy)tert-butyl diméthylsilane (15 mL, 2 eq) dans du THF anhydre (300 mL), en présence d'éther couronne 6 (70 mg ; 0,01 eq) et de NaH (2,22 g ; 2 eq). Une huile orange de masse 3,90 g (35%) est obtenue après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (8/2). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,06 (s, 6H, -OSi(CH₃)₂) ; 0,91 (s, 9H, -OSi-C(CH₃)₃) ; 1,59 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-) ; 3,44 (t, 2H, ³J = 6,4 Hz, -CH₂-OSi-) ; 3,62 (t, 2H, ³J = 6,4 Hz, Fc-CH₂O-CH₂-) ; 4,14 (m, 7H, C₅H₅+C₅H₄) ; 4,24 (s, 2H, C₅H₄) ; 4,27 (s, 2H, Fc-CH₂-O-).



3-(ferrocénylméthoxy)propanol (FMOP-1-ol, 15) : le composé **15** est obtenu selon la procédure utilisée pour la synthèse du composé **9** en faisant réagir le composé **14** (3,9 g ; 1 eq) avec le TBAF (21 mL ; 2,1 mL) dans du THF anhydre. 1,80 g (65%) d'une huile orange sont obtenus après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le DCM. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,62 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 2,03 (s, 1H, OH) ; 3,45 (t, 2H, $^3J = 5,6$ Hz, $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$) ; 3,58 (t, 2H, $^3J = 5,6$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$) ; 4,12 (m, 7H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_4$) ; 4,21 (s, 2H, C_5H_4) ; 4,27 (s, 2H, C_5H_4). RMN ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 26,8 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 30,2 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 62,5 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 68,5 ($\text{Fc}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$, 2C) ; 69,1 (C_5H_5) ; 69,4 (C_5H_4 , 1C) ; 69,9 (C_5H_4 , 1C) ; 83,2 (C_5H_4). MS (EI), m/z calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{FeO}_2$ 288,08 ; trouvé 288 $[\text{M}]^+$.



Méthacrylate de 4-(ferrocénylméthoxy)butyle (FMOBMA, 16) : le composé **16** est synthétisé selon la procédure utilisée pour le composé **2** en faisant réagir le composé **15** (1,7 g ; 1 eq), de la triéthylamine (7,5 g ; 12,60 eq) et le chlorure de méthacryloyle (1,3 g ; 2,12 eq) dans du DCM anhydre (150 mL). Après purification par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (9/1), 1,8 g (86%) d'une huile orange sont obtenus. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,62 (q, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $^3J=7,2$ Hz) ; 1,67 (q, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $J=6,4$ Hz) ; 1,91 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) ; 3,42 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{C}=\text{O}$, $^3J = 6,4$ Hz) ; 4,10 (m, 9H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_4$) ; 4,20 (s, 2H, $\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 4,24 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OC}=\text{O}$) ; 5,52 (s, 1H) ; 6,07 (s, 1H). RMN ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 18,1 ($-\text{CH}_3$) ; 25,3 ($\text{Fc}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ; 26,1 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) ; 64,3 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$) ; 68,3 ($\text{Fc}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$, 2C) ; 68,9 (C_5H_5) ; 69,1 (C_5H_4) ; 69,2 (C_5H_4) ; 83,4 (C_5H_4) ; 125,1

($\underline{\text{CH}_2=\text{C}}$) ; 136,2 ($-\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$) ; 167,2 ($-\text{C}=\text{O}$). MS (EI), m/z calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{FeO}_3$ 356,10 ; trouvé 356 [M]⁺.

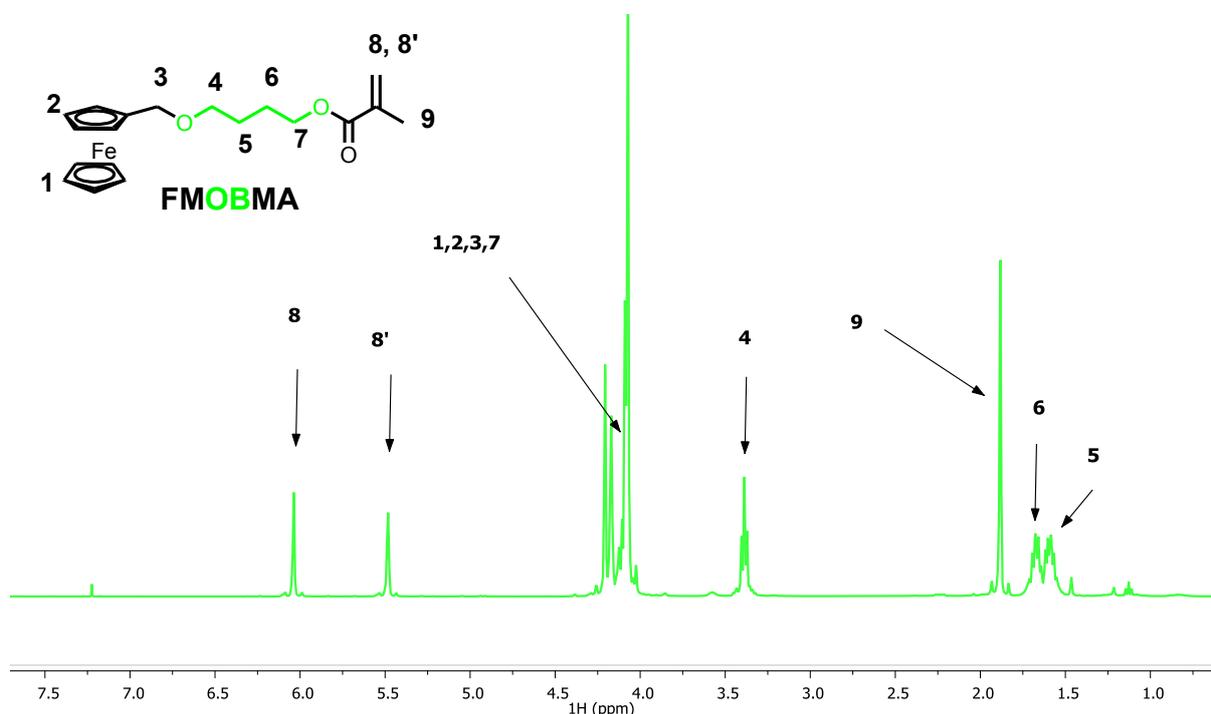


Figure V-5. Spectre RMN ^1H du FMOBMA dans le CDCl_3 .

2. SYNTHÈSE D'HOMOPOLYMÈRES ET COPOLYMÈRES DIBLOCS

2.1. Synthèse d'homopolymères à base de ferrocène, $M_n^{th}=10000$ g/mol

La synthèse de tous les homopolymères est réalisée selon la procédure suivante : dans un tube à essai préalablement mesuré de 250 μL , le monomère, l'AIBN (azobisisobutyronitrile) et le CPDB (2-cyano-2-propyldithiobenzoate) sont introduits, puis le tube est rempli avec du toluène deutéré. La solution est ensuite transférée dans un tube RMN *in situ* puis dégazée par trois cycles de congélation-vidé-décongélation. Après dégazage, le tube RMN est rempli d'argon et chauffé à 70°C pendant 15h. L'homopolymère est précipité dans l'hexane puis séché sous vide pendant 24 à 48h. Les différentes quantités introduites sont rapportées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1. Quantités introduites lors de la synthèse d'une série d'homopolymères, $M_n^{th}=10000$ g/mol.

Réactifs	M(g/mol)	m(g)	n(mol)	Concentration (mol/L)
FMMA	284	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	1,5
CPDB	221,31	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
AIBN	164,2077	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-3}$

Toluène-d ₈	100,19			
------------------------	--------	--	--	--

Réactifs	M(g/mol)	m(g)	n(mol)	Concentration (mol/L)
FMOEMA	328,08	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	1,5
CPDB	221,31	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-2}$
AIBN	164,2077	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Toluène-d ₈	100,19			

Réactifs	M(g/mol)	m(g)	n(mol)	Concentration (mol/L)
FMOPMA	342	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	1,5
CPDB	221,31	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
AIBN	164,2077	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Toluène-d ₈	100,19			

Réactifs	M(g/mol)	m(g)	n(mol)	Concentration (mol/L)
FMOMEMA	341	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	1,5
CPDB	221,31	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
AIBN	164,2077	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Toluène-d ₈	100,19			

M_n désirée (g/mol)	10000
[CTA]/[AIBN]	5
V(mL)	$2 \cdot 10^{-1}$

Pour le composé FMOBMA, on a travaillé avec un $V=0,3$ mL ;

Réactifs	M(g/mol)	m(g)	n(mol)	Concentration (mol/L)
FMOBMA	356	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	1,5
CPDB	221,31	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
AIBN	164,2077	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Toluène-d ₈	100,19			

M_n désirée (g/mol)	10000
---	--------------

[CTA]/[AIBN]	5
V(mL)	$3 \cdot 10^{-1}$

2.2. Synthèse de copolymères diblocs

Dans un tube de 10 mL, équipé d'un barreau magnétique, le monomère porteur du groupement ferrocényle, le CPDB et l'AIBN sont dissouts dans du toluène deutéré et le volume de la solution est ajusté à V_{b1} . Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24h. Alors, une solution de volume V_{b2} , de méthacrylate de lauryle et d'AIBN dans du toluène, préalablement dégazé, est ajoutée au mélange réactionnel. La polymérisation est poursuivie pendant 48h supplémentaires. Un prélèvement à l'aide d'une seringue remplie d'argon est réalisé avant d'introduire la solution du 2^{ème} bloc et à la fin de la réaction pour les analyses RMN ¹H et TD-SEC. Le polymère est ensuite précipité dans du méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48h à température ambiante. Les différentes quantités introduites sont rapportées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2. Quantités introduites lors de la synthèse d'une série de copolymères diblocs, $M_n^{th}=10000\text{g/mol}$.

%mol	Solution du 1 ^{er} bloc				Solution du 2 ^{ème} bloc		
	V_{b1} (mL)	FMMA	CPDB	AIBN	V_{b2} (mL)	LM	AIBN
50%	2	$8,5 \cdot 10^{-1}$ g (3 mmol)	$3,66 \cdot 10^{-2}$ g ($2 \cdot 10^{-1}$ mmol)	$5,4 \cdot 10^{-3}$ g ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol)	1	$7,632 \cdot 10^{-1}$ g (3 mmol)	$5,4 \cdot 10^{-2}$ g ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol)

%mol	Solution du 1 ^{er} bloc				Solution du 2 ^{ème} bloc		
	V_{b1} (mL)	FMOPMA	CPDB	AIBN	V_{b2} (mL)	LM	AIBN
50%	2	1,026 g (3 mmol)	$4,05 \cdot 10^{-2}$ g ($2 \cdot 10^{-1}$ mmol)	$6 \cdot 10^{-3}$ g ($4 \cdot 10^{-3}$ mmol)	2	$7,632 \cdot 10^{-1}$ g (3 mmol)	$6 \cdot 10^{-3}$ g ($4 \cdot 10^{-3}$ mmol)

%mol	Solution du 1 ^{er} bloc				Solution du 2 ^{ème} bloc		
	V_{b1} (mL)	FMOBMA	CPDB	AIBN	V_{b2} (mL)	LM	AIBN
50%	2	1,068 g (3 mmol)	$4,14 \cdot 10^{-2}$ g ($2 \cdot 10^{-1}$ mmol)	$6,2 \cdot 10^{-3}$ g ($4 \cdot 10^{-2}$ mmol)	1	$7,632 \cdot 10^{-1}$ g (3 mmol)	$6,2 \cdot 10^{-3}$ g ($4 \cdot 10^{-2}$ mmol)

% _{mol}	Solution du 1 ^{er} bloc				Solution du 2 ^{ème} bloc		
	V _{b1} (mL)	FMOMEMA	CPDB	AIBN	V _{b2} (mL)	LM	AIBN
50%	1	5,130*10 ⁻¹ g (1,5 mmol)	2,02*10 ⁻² g (1*10 ⁻¹ mmol)	3*10 ⁻³ g (1,8*10 ⁻² mmol)	1	3,816*10 ⁻¹ g (1,5 mmol)	3*10 ⁻³ g (1,8*10 ⁻² mmol)

3. CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

3.1. Détermination de la conversion en monomère et caractérisation des polymères

Soient, $I_{x\text{ppm}}^m$, l'intégration du pic à X ppm relatif au proton dans le monomère, $I_{x\text{ppm}}^p$, l'intégration du pic à X ppm relatif au proton dans le polymère et $I_{x\text{ppm}}^{m+p} = I_{x\text{ppm}}^m + I_{x\text{ppm}}^p$.

3.1.1. FMMA

$$\text{Conv (FMMA)} = \frac{I_{4,5-5\text{ppm}}^{m+p}/2 - I_{6-6,5\text{ppm}}^m}{I_{4,5-5\text{ppm}}^{m+p}/2} \quad (1)$$

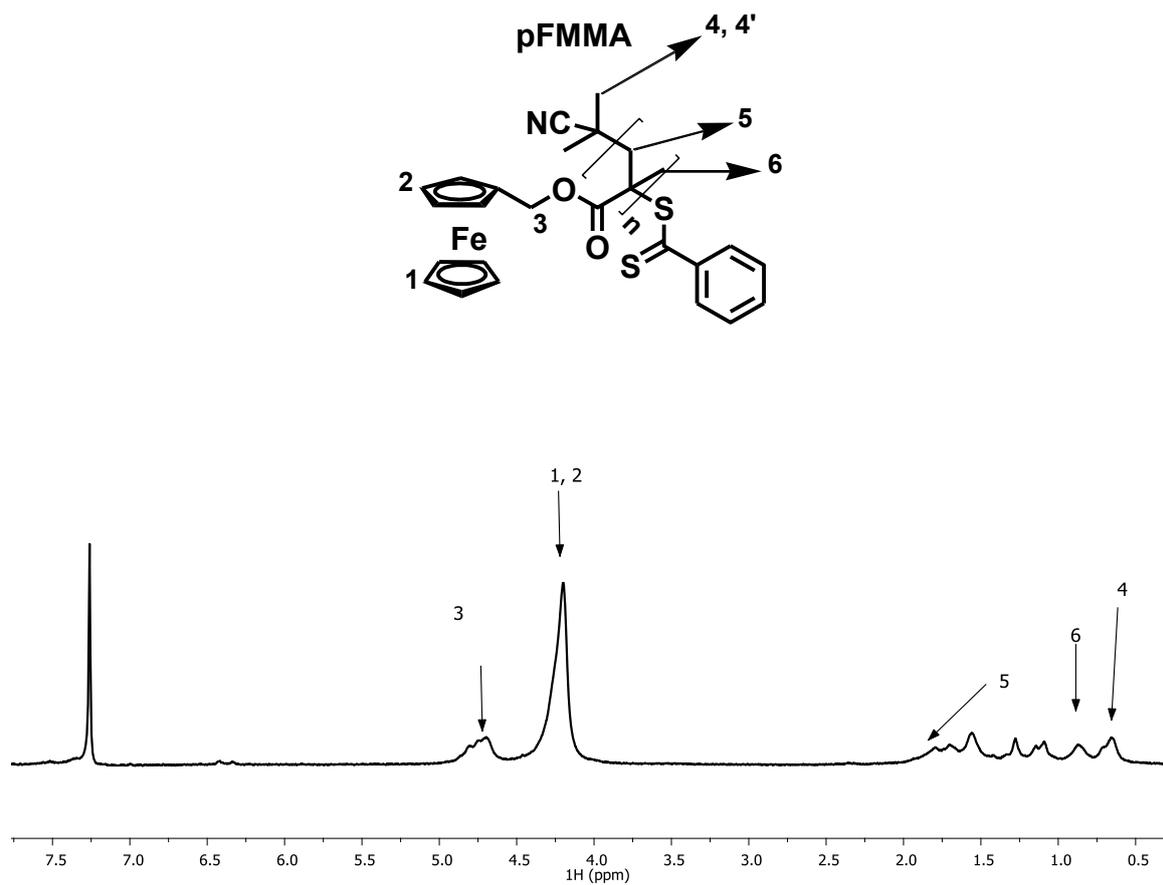


Figure V-6. Spectre RMN ^1H du pFMMA dans le CDCl_3 .

3.1.2. *FMOEMA*

$$\text{Conv} (FMOEMA) = \frac{I_{3-3,8\text{ppm}}^{m+p}/2 - I_{5-5,6\text{ppm}}^m}{I_{3-3,8\text{ppm}}^{m+p}/2} \quad (2)$$

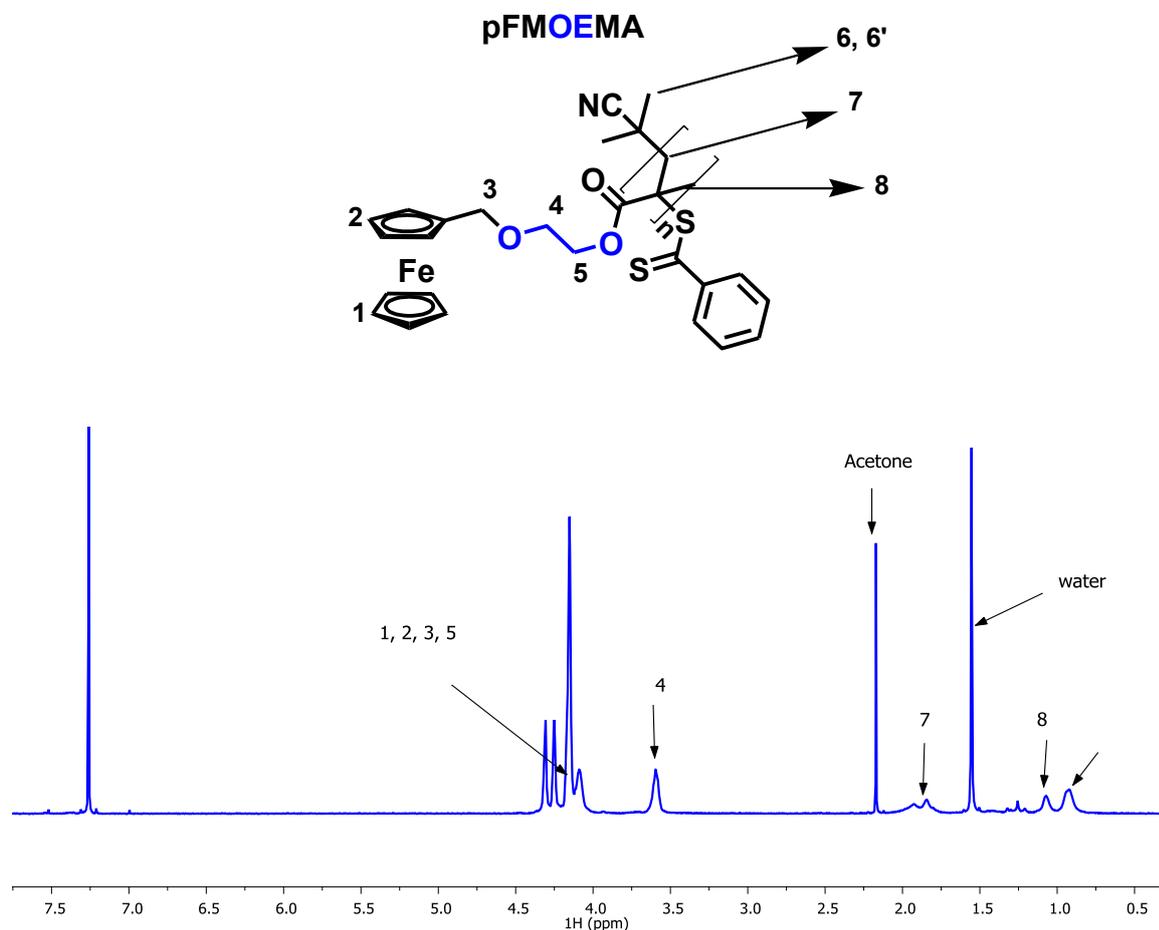


Figure V-7. Spectre RMN ^1H du pFMOEMA dans le CDCl_3 .

3.1.3. *FMOPMA*

$$\text{Conv} (FMOPMA) = \frac{I_{3-3,8\text{ppm}}^{m+p}/2 - I_{5-5,6\text{ppm}}^m}{I_{3-3,8\text{ppm}}^{m+p}} \quad (3)$$

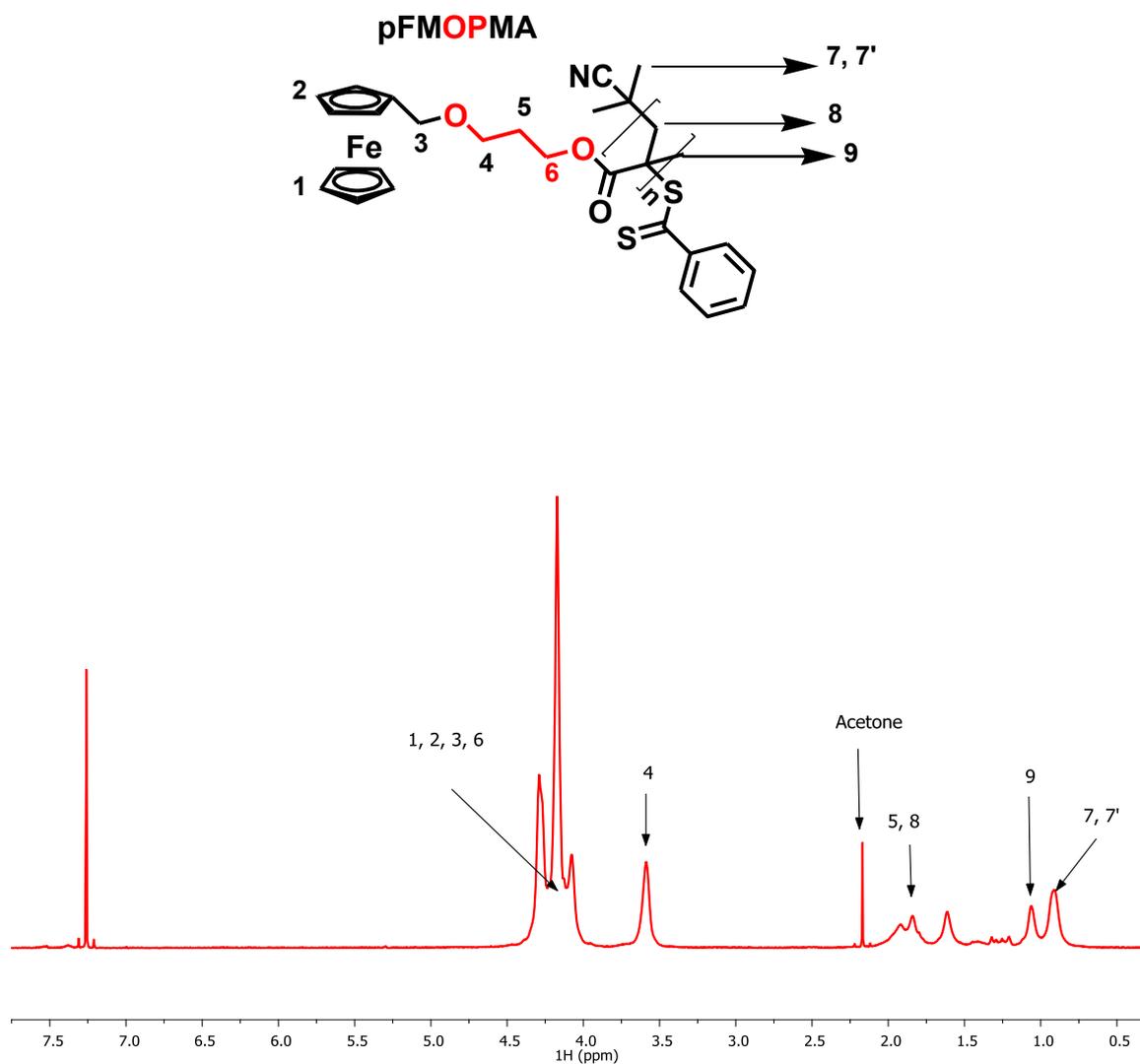


Figure V-8. Spectre RMN ¹H du pFMOPMA dans le CDCl₃.

3.1.4. *FMOBMA*

$$Conv (FMOBMA) = \frac{I_{3-3,8ppm}^{m+p}/2 - I_{5-5,6ppm}^m}{I_{3-3,8ppm}^{m+p}} \quad (4)$$

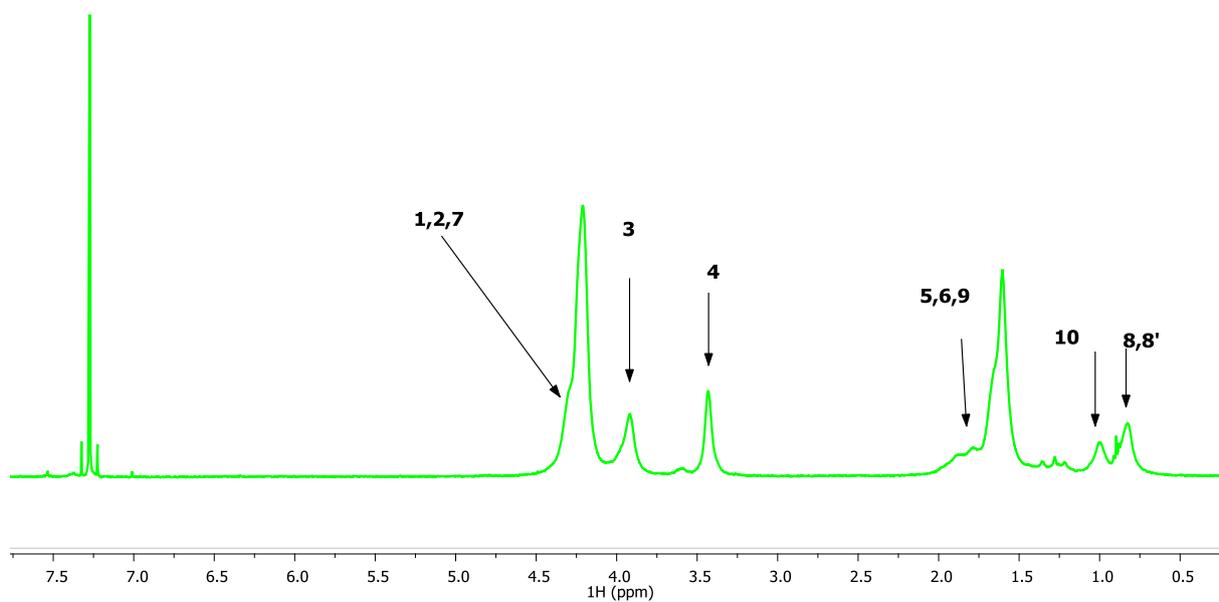
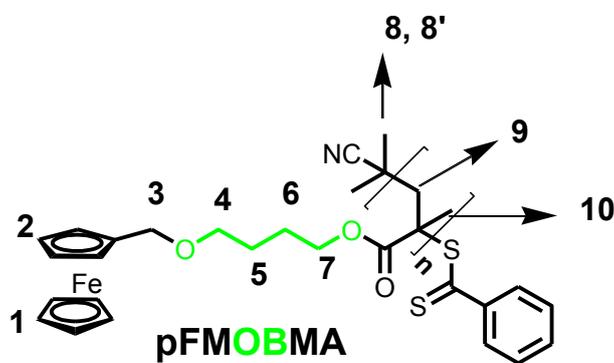


Figure V-9. Spectre RMN ^1H du pFMOBMA dans le CDCl_3 .

3.1.5. *FMOMEMA*

$$\text{Conv} (FMOMEMA) = \frac{I_{3-3,5\text{ppm}}^{m+p}/2 - I_{6-6,1\text{ppm}}^m}{I_{3-3,5\text{ppm}}^{m+p}} \quad (5)$$

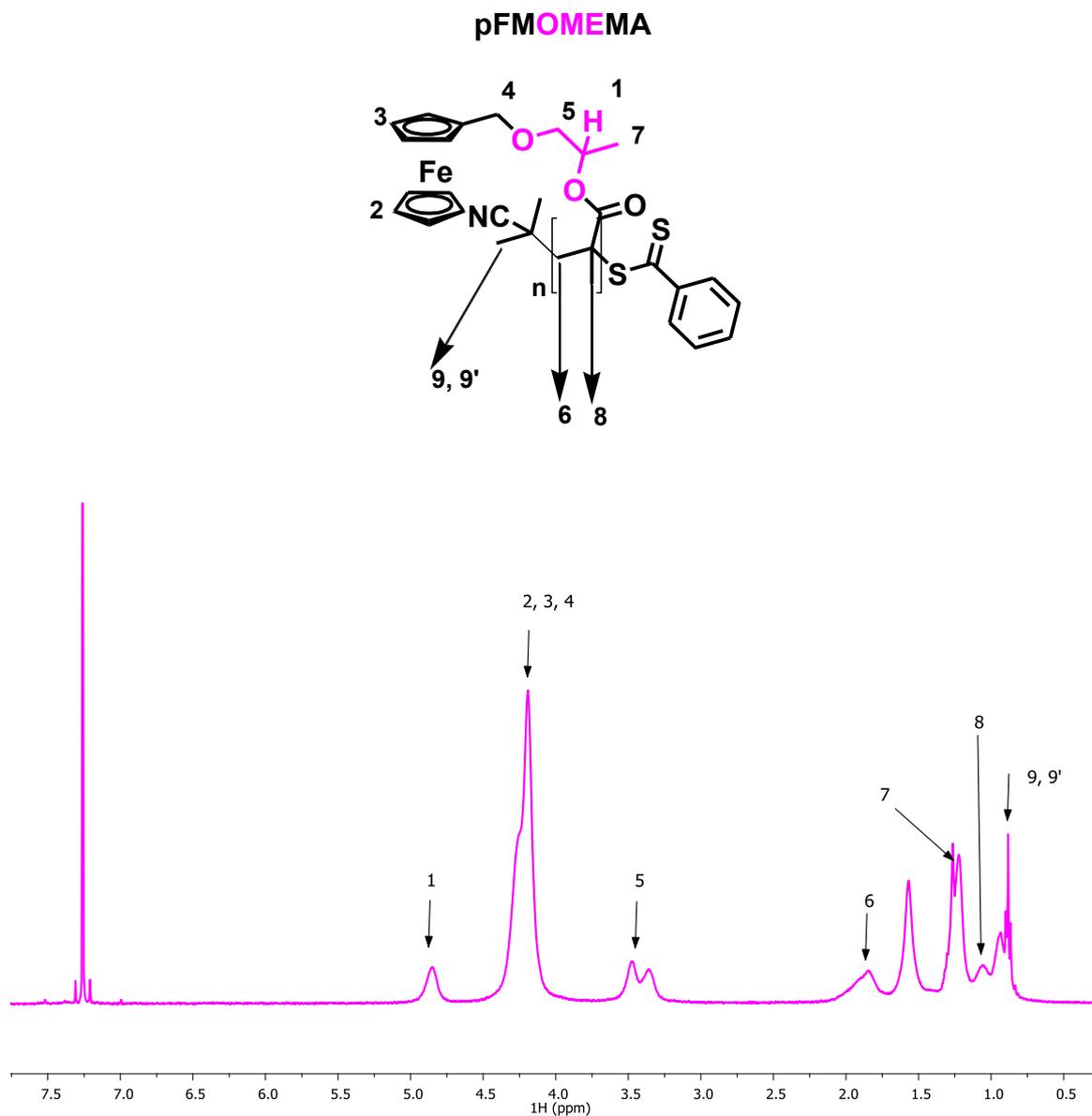


Figure V-10. Spectre RMN ¹H du pFMOMEMA dans le CDCl₃.

3.2. Détermination de la proportion molaire dans les copolymères diblocs

La proportion molaire des copolymères diblocs est déterminée de la façon suivante :

3.2.1. *p*FMMA-*b*-*p*LM

$$\text{proportion molaire en FMMA (\%)} = \frac{I_3}{I_3 + I_9} * 100$$

Le spectre RMN ¹H ci-dessous confirme la proportion molaire du composé.

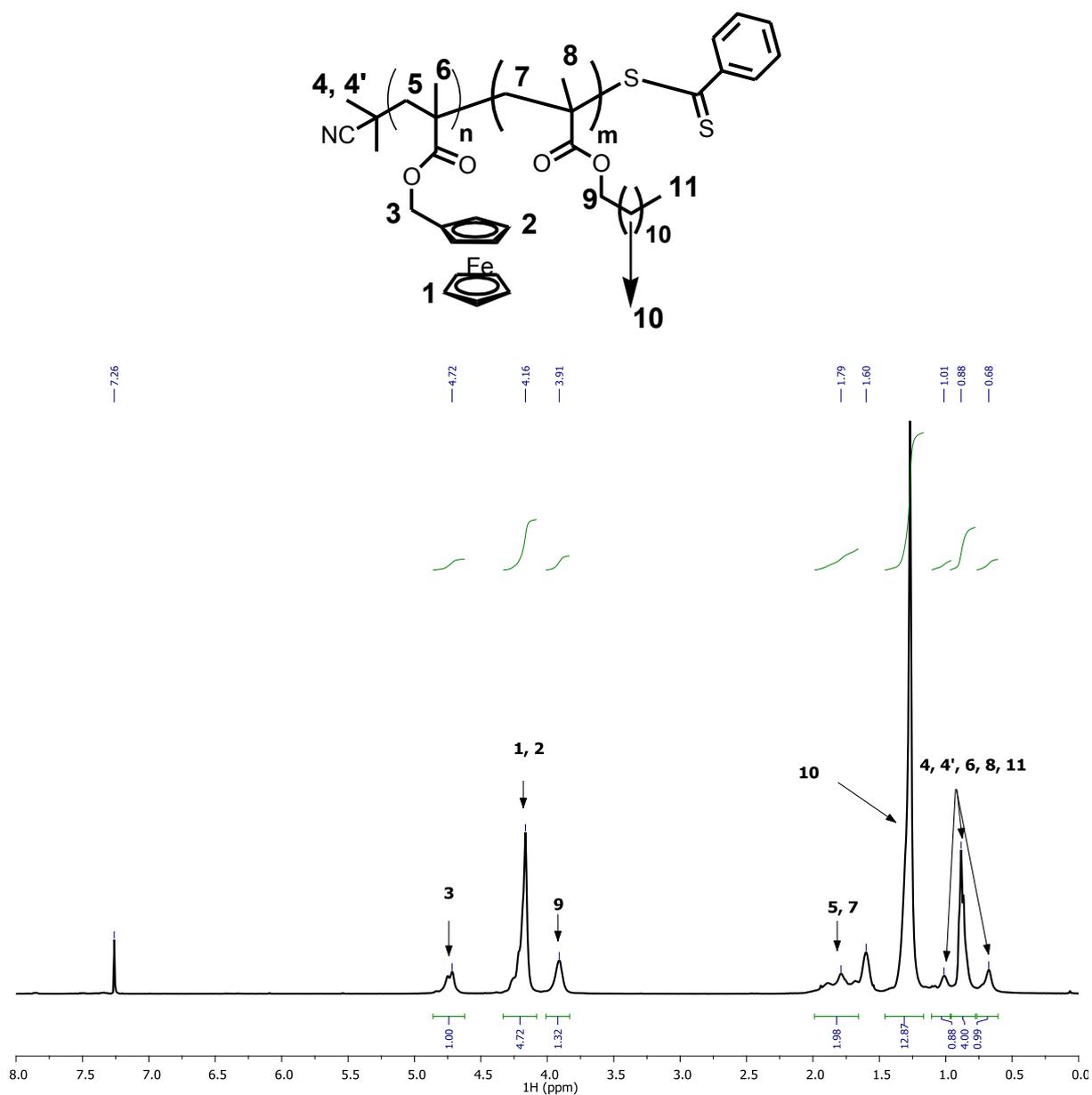


Figure V-11. Spectre RMN ¹H du *p*FMMA-*b*-*p*LM dans le CDCl₃.

3.2.2. *pFMOPMA-b-pLM*

$$\text{proportion molaire en FMOPMA (\%)} = \frac{I_4}{I_6 + I_{12}} * 100$$

Le spectre RMN ¹H ci-dessous confirme la proportion molaire du composé.

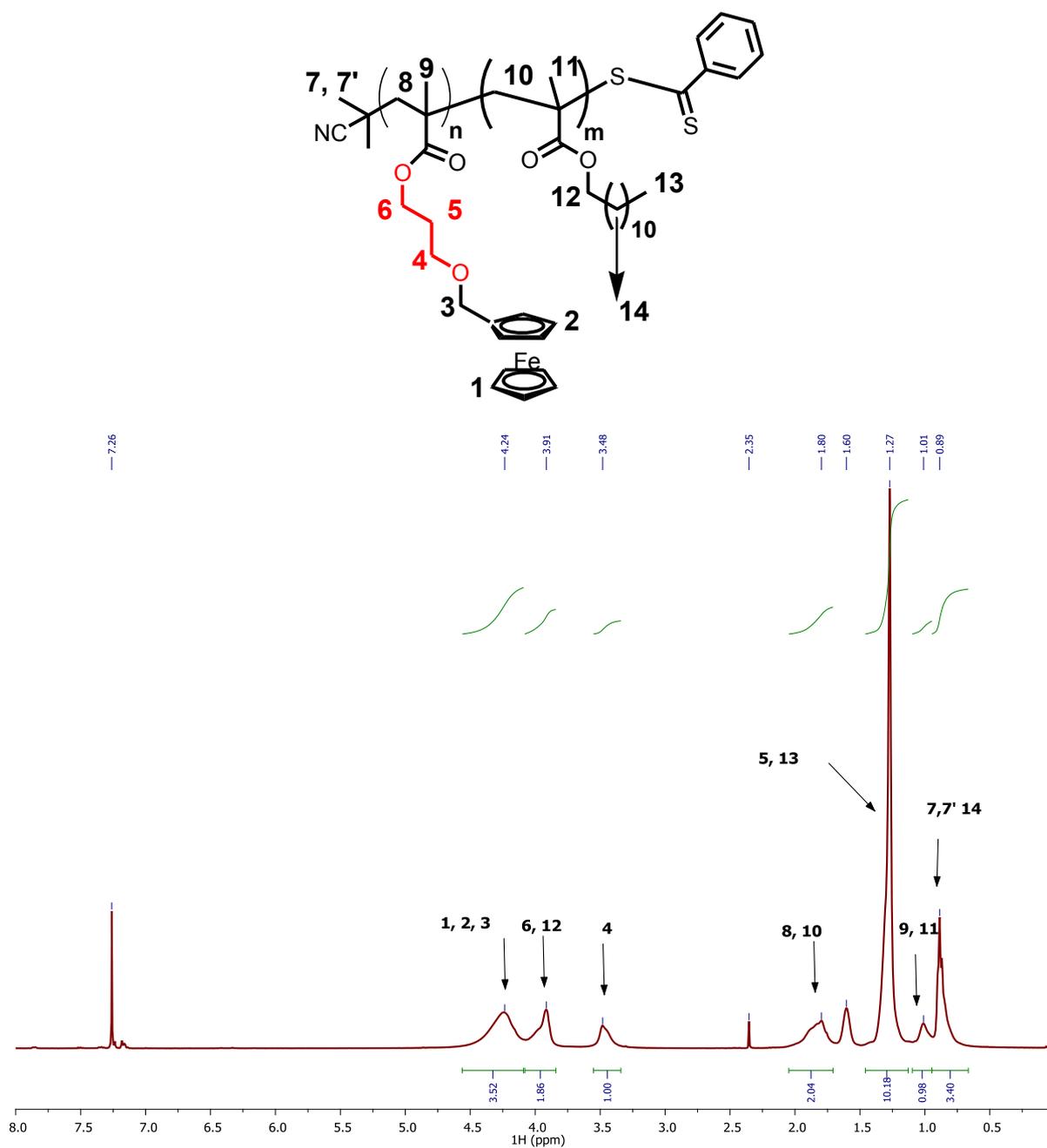


Figure V-12. Spectre RMN ¹H du *pFMOPMA-b-pLM* dans le CDCl₃.

3.2.3. *p*FMOBMA-*b*-*p*LM

Le spectre RMN ^1H ci-dessous confirme la proportion molaire du composé.

$$\text{proportion molaire en FMOBMA (\%)} = \frac{I_4}{I_7 + I_{13}} * 100$$

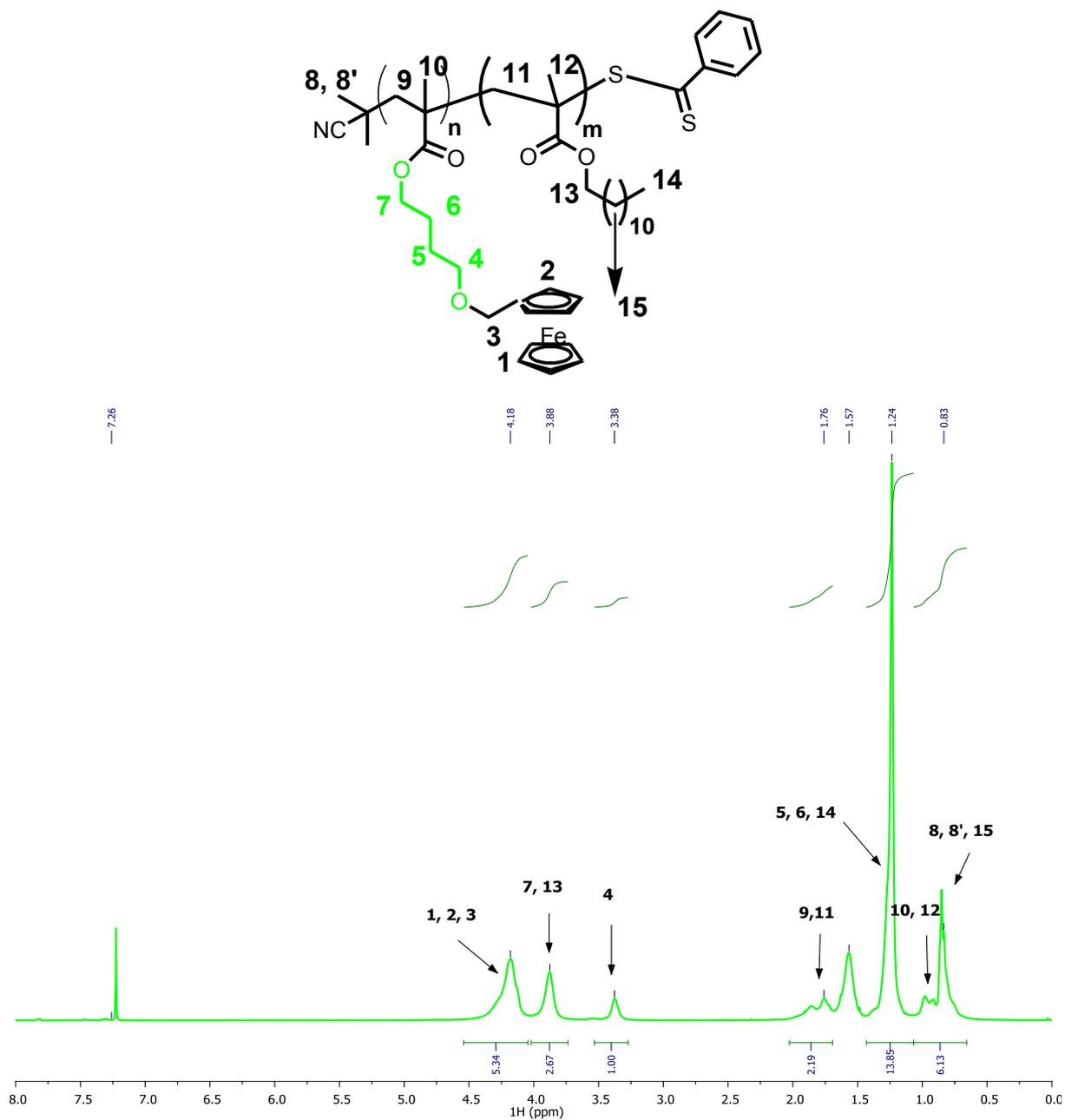


Figure V-13. Spectre RMN ^1H du *p*FMOBMA-*b*-*p*LM dans le CDCl_3 .

3.2.4. *p*FMOMEMA-*b*-pLM

Le spectre RMN ¹H ci-dessous confirme la proportion molaire du composé.

$$\text{proportion molaire en FMOMEMA (\%)} = \frac{I_4}{I_4 + I_{12}} * 100$$

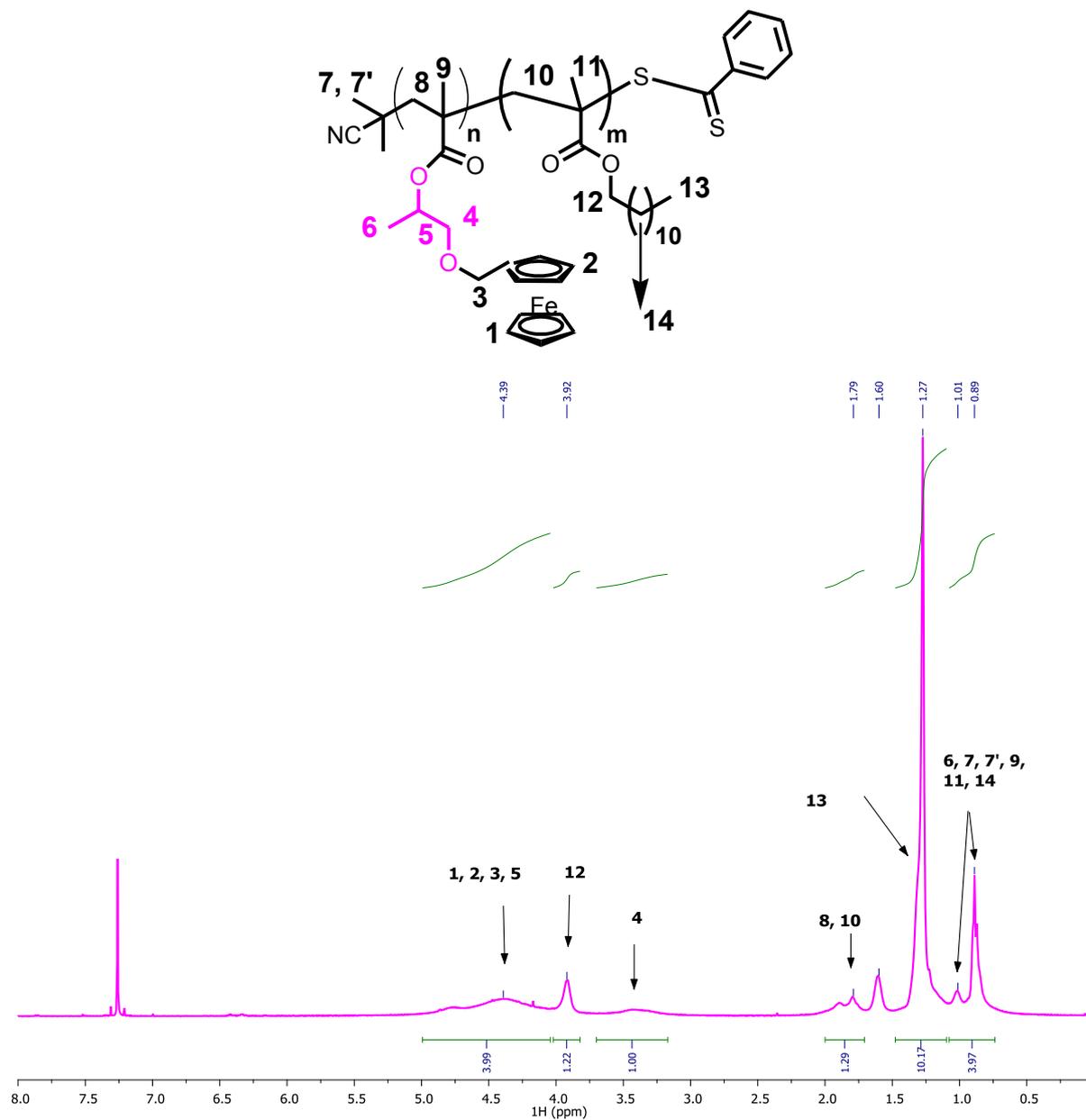


Figure V-14. Spectre RMN ¹H du *p*FMOMEMA-*b*-pLM dans le CDCl₃.

3.3. Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et l'indice de polymolécularité (\mathcal{D}) des différents homopolymères et copolymères ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique triple détection (TD-SEC). L'instrument utilisé est un viscotek TDA modèle 302 comportant trois colonnes linéaires (polymer laboratories, deux colonnes Mixed-C de $5\mu\text{m}$ et une colonne linéaire de 100\AA , $5\mu\text{m}$), un réfractomètre (RI), un détecteur de diffusion de la lumière (DDL ; $\lambda = 303\text{ nm}$, 3 mW , angle de diffusion 90°C) et un viscosimètre (VI). Le tétrahydrofurane est utilisé comme éluant à un débit de 1 mL/min et à une température de 30°C .

Pour chaque polymère purifié, la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc est déterminée, par le logiciel Omnisec, en introduisant une solution de polymère dans le tétrahydrofurane en concentration connue (de l'ordre de 5 à 10 mg/mL).

3.4. Calorimétrie différentielle à balayage

Les températures de transition vitreuse (T_g) des homopolymères et copolymères diblocs ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry) avec un appareil Q10 (TA Instruments) calibré avec de l'indium. Des capsules hermétiques sont utilisées. Les valeurs de T_g sont déterminées au point d'inflexion entre le début et la fin du processus de transition en utilisant le logiciel TA instruments Universal Analysis 2000. Elles sont déterminées sur le signal du cycle de chauffe.

- Procédure utilisée pour les homopolymères et copolymères diblocs
 - Refroidissement à -100°C
 - Cycle : rampe à 20°C/min de -100°C à 165°C .

3.5. Analyse thermogravimétrique

Les propriétés de dégradation thermique des polymères ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) (Q600, TA Instruments). Les analyses sont effectuées sur 5 - 10 mg de produit, sous conditions dynamiques, à une vitesse de chauffe constante 20°C/min jusqu'à 800°C sous flux d'air (100 mL/min). Les courbes de perte de masse (%) et de dérivée de perte de masse ($\%/^\circ\text{C}$) en fonction de la température sont analysées à l'aide du logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000.

4. ÉLECTROCHIMIE DES MONOMÈRES ET POLYMÈRES

Les conditions opératoires utilisées pour évaluer les propriétés électrochimiques des monomères et polymères sont décrites dans le Tableau V-3 et le Tableau V-4.

Tableau V-3. Conditions opératoires pour la voltampérométrie cyclique de solutions de monomères.

Monomères	[<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] mol/L	[Monomères] mol/L	Solvant	Vitesse (mV/s)	M (g/mol)	m (mg)	V (mL)
FMMA	0,1	10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	10	284	5,60	19,71
FMOEMA	0,1	10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	10	328	8,20	25,00
FMOPMA	0,1	10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	10	342	7,50	21,92
FMOBMA	0,1	10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	10	356	6,10	17,00
FMOMEMA	0,1	10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	10	342	9,30	21,19

Tableau V-4. Conditions opératoires pour la voltampérométrie cyclique de solutions de polymères.

Homopolymères	[<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] mol/L	[Homopolymères] mol/L	Solvant	Vitesse (mV/s)	M _{nRMN} (g/mol)	m (mg)	V(mL)
pFMMA	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	20400	1,40	0,70
pFMOEMA	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	19400	3,40	1,75
pFMOPMA	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	13800	5,00	3,60
pFMOBMA	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	15700	1,50	0,95
pFMOMEMA	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	21000	1,3	0,60

Copolymères	[<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] mol/L	[Copolymères] mol/L	Solvant	Vitesse (mV/s)	M _{nRMN} (g/mol)	m (mg)	V(mL)
pFMMA- <i>b</i> -pLM (43/57)	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	17000	12,00	7,05
pFMOPMA- <i>b</i> -pLM (54/46)	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	20200	15,30	7,57
pFMOBMA- <i>b</i> -pLM (37/63)	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	20700	17,1	8,26
pFMOMEMA- <i>b</i> - pLM (45/55)	0,1	10 ⁻⁴	CH ₂ Cl ₂	10	23200	18,10	7,8

Lors d'un essai de voltampérométrie cyclique, réalisé à partir de solutions de monomère ou de polymère ou sur un revêtement déposé sur l'électrode de travail, un balayage de potentiels est appliqué entre l'électrode de travail et la référence, et le courant généré est enregistré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Un voltampérogramme type, illustré sur la Figure V-15, présente une vague anodique correspondant à l'oxydation du groupe ferrocényle lorsque les potentiels augmentent de 100 mV à 800mV et une vague cathodique correspondant à la réduction du groupe ferrocényle lorsque les potentiels diminuent de 800 mV à 100mV. E_{pa} et E_{pc} sont mesurés au sommet des vagues anodique et cathodique, respectivement.

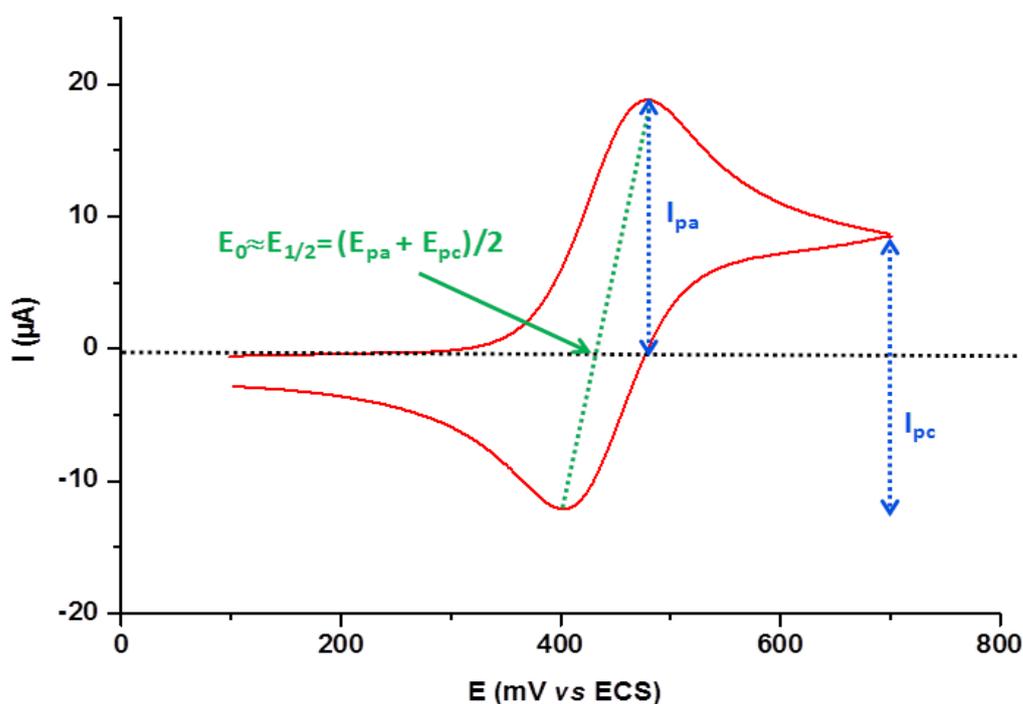


Figure V-15. Voltampérogramme cyclique type du ferrocène en solution obtenu pour un balayage de potentiels entre 100 et 800 mV à $V = 10 \text{ mV/s}$. Électrode de travail en platine (diamètre 1,6 mm), contre électrode en platine, ECS comme référence.

5. TEST ANTI-ADHÉSION BACTÉRIENNE *IN VITRO*

V_{btotal} de toluène contenant du polymère ont été introduits dans 8 puits (en raison de V_{b1} par puits) d'une colonne X et V_{b1} ont aussi été introduits dans 8 puits d'une colonne Y (X et Y étant le numéro des colonnes) (Figure V-15). Les microplaques ont été séchées à l'air libre pendant 3 à 4 jours et

observées au microscope optique. Puis, l'eau de mer a été introduite afin d'enregistrer un voltampérogramme cyclique. L'eau de mer a été éliminée et les plaques ont été séchées pendant 1 à 2 jours. Enfin, elles ont été stérilisées sous UV pendant 30 minutes. La souche bactérienne utilisée, TC8, a été isolée de la Mer Méditerranée (rade de Toulon, France, 43° 06' 23" N-5° 55' 17" E). Cette souche est conservée à -80°C dans un milieu à 25% de glycérol. Dans un premier temps, les bactéries ont été mises en culture dans du Väätanen nine-salt solution (VNSS) à 20°C et sous agitation à 120 tr.min⁻¹, récupérée en début de phase stationnaire puis centrifugée pendant 10 minutes à 6000 tr.min⁻¹. Le milieu de culture a été éliminé et remplacé par l'eau de mer artificielle (ASW, ou Sea Salt, Sigma Aldrich) pour obtenir la DO finale à 0,3. 200 µl de suspension bactérienne ont été mis dans les puits.



Figure V-15. Microplaque 96 puits.

Le Sea Salt (Sigma Aldrich, St Quentin, France) est une solution dépourvue de source de sucre et de carbone organique. Sa composition permet de maintenir les bactéries marines dans des conditions proches de celles de l'eau de mer. Il a été utilisé pour induire un état de «stress» nutritif chez les bactéries marines, afin de favoriser l'adhésion et la formation du biofilm *in vitro* plutôt que la croissance. Après autoclave, il devient trouble, d'où la nécessité de le filtrer à travers une membrane de 0,2 µm. Il contient des éléments chimiques décrits dans le Tableau V-5.

Tableau V-5. Composition chimique du Sea Salt.

Réactifs	Quantité (mg/L)
Cl	19290,00
Na	10780,00
SO ₄	2660,00
Mg	1320,00
K	420,00
Ca	450,00
HCO ₃	200,00
Sr	8,80
Br	56,00
B	5,60
I	0,24
Li	0,30
Élément de trace	0,50

Le milieu VNSS a été utilisé pour la croissance des bactéries marines. C'est un milieu non commercial, donc préparé directement au laboratoire, à partir des différents réactifs présentés dans le Tableau V-6. Sa préparation se fait en deux phases. D'abord, la préparation du NSS à partir de neuf sels, puis celle du VNSS par ajout des éléments organiques au NSS. Après ajout de l'amidon, le milieu devient trouble et il s'avère nécessaire de le porter à ébullition jusqu'à ce qu'il devienne limpide. Son PH après autoclave est de 7,6.

Tableau V-6. Composition chimique du milieu VNSS.

Réactifs	Quantité (g/L)
Préparation du NSS	
NaCl	17,600
Na ₂ SO ₄	1,470
NaHCO ₃	0,008
KCl	0,250
KBr	0,040
MgCl ₂ 6H ₂ O	1,870
CaCl ₂	0,310
SrCl ₂	0,010
H ₃ BO ₃	0,010
Préparation du VNSS	
Peptone	1,000
Extrait de levure	0,500
Glucose	0,500
Amidon	0,500
FeSO ₄ 7H ₂ O	0,010
Na ₂ HPO ₄	0,010

Une microplaque 96 puits a été préparée pour tester l'activité anti-adhésion des revêtements vis-à-vis de la souche bactérienne TC8 comme le montre le Tableau V-7.

Dans deux colonnes comportant 8 puits numérotés A, B, C, D, E, F, G et H, parmi lesquels les puits A et H comportent seulement le polymère déposé sur l'électrode centrale avec une solution sans bactéries alors que, les puits B, C, D, E, F et G comportent le polymère déposé sur l'électrode centrale mais aussi avec une solution avec des bactéries. L'une des colonnes choisie subit le balayage de potentiels pendant 15h (colonne dite sollicitée) alors que l'autre colonne ne subit aucun balayage de potentiels pendant la même durée.

A la fin des 15h de test, le taux d'adhésion de la bactérie TC8 sur le revêtement sera comparé en présence de balayage de potentiels et en absence de balayage de potentiels.

Par exemple, dans les colonnes 1 et 2 d'une microplaque 96 puits (Tableau V-7), un volume de 2 µL d'une solution contenant 11,52 mg de pFMA dissout dans 48 µL de toluène est déposé sur l'électrode de travail. Après évaporation, les propriétés redox du revêtement formé sont contrôlées

par un balayage du potentiel électrique en présence d'eau de mer artificielle comme électrolyte entre 0,25 et 0,7 V, par rapport Ag/AgCl à 25 mV/s. Cette étape permet également de procéder à un rinçage du revêtement pour éliminer toute trace de toluène, qui pourrait être toxique pour la souche TC8. Les deux colonnes sontensemencées avec la même solution bactérienne (sauf les puits A et H). Au cours de la durée d'incubation de 15h, le revêtement présent dans la colonne 1 sera sollicité par un balayage de potentiels alors que le revêtement déposé dans la colonne 2 ne sera pas sollicité. Il en est de même pour les colonnes 3 et 4, où un volume de 1 μ L d'une solution contenant 9,6 mg de pFMOEMA dans 20 μ L de toluène est déposé (colonne 3, sollicitée par un balayage de potentiels ; colonne 4 non sollicitée). Pour les colonnes 5 et 6, un volume de 1 μ L d'une solution contenant 9,6 mg de pFMOPMA dans 20 μ L de toluène (colonne 5, sollicitée par un balayage de potentiels ; colonne 6 non sollicitée) est utilisé et enfin pour les colonnes 7 et 8, un volume de 1 μ L d'une solution contenant 11,52 mg de pFMOPMA-*b*-pLM dans 48 μ L de toluène (colonne 7, sollicitée par un balayage de potentiels ; colonne 8 non sollicitée). Le dépôt est réalisé avec beaucoup de précaution afin d'éviter l'étalement de la solution sur toutes les électrodes.

Les colonnes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 contiennent 200 μ L d'eau de mer artificielle (ASW). 100 μ L d'inoculum bactérien ont été ajoutés dans tous les puits sauf ceux de la ligne A et H qui servent de blancs. Les puits des lignes A et H ont été complétés avec 100 μ L d'ASW.

Un «témoin positif d'adhésion» a été réalisé à partir d'une microplaque 96 puits PS noir à fonds plats. Cette microplaque a permis de valider la viabilité des bactéries à travers leur adhésion au fond des puits.

Après un temps d'adhésion optimal de 15h pour la TC8, les bactéries non adhérentes ont été éliminées par retournement de la microplaque. Trois lavages successifs au NaCl à 36g/L ont été effectués.

Tableau V-7. Schéma de la microplaque 96 puits en PS pour le bio-essai d'anti-adhésion bactérienne des revêtements à base de ferrocène.

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4	Colonne 5	Colonne 6	Colonne 7	Colonne 8
A	pFMMA Sans bactérie et sollicité	pFMMA Sans bactérie et non sollicité	pFMOEMA Sans bactérie et sollicité	pFMOEMA Sans bactérie et non sollicité	pFMOPMA Sans bactérie et sollicité	pFMOPMA Sans bactérie et non sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM Sans bactérie et sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM Sans bactérie et non sollicité
B	pFMMA avec bactérie et sollicité	pFMMA avec bactérie et non sollicité	pFMOEMA avec bactérie et sollicité	pFMOEMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA avec bactérie et sollicité	pFMOPMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et non sollicité
C	pFMMA avec bactérie et sollicité	pFMMA avec bactérie et non sollicité	pFMOEMA avec bactérie et sollicité	pFMOEMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA avec bactérie et sollicité	pFMOPMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et non sollicité
D	pFMMA avec bactérie et sollicité	pFMMA avec bactérie et non sollicité	pFMOEMA avec bactérie et sollicité	pFMOEMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA avec bactérie et sollicité	pFMOPMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et non sollicité
E	pFMMA avec bactérie et sollicité	pFMMA avec bactérie et non sollicité	pFMOEMA avec bactérie et sollicité	pFMOEMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA avec bactérie et sollicité	pFMOPMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et non sollicité
F	pFMMA avec bactérie et sollicité	pFMMA avec bactérie et non sollicité	pFMOEMA avec bactérie et sollicité	pFMOEMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA avec bactérie et sollicité	pFMOPMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et non sollicité
G	pFMMA avec bactérie et sollicité	pFMMA avec bactérie et non sollicité	pFMOEMA avec bactérie et sollicité	pFMOEMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA avec bactérie et sollicité	pFMOPMA avec bactérie et non sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM avec bactérie et non sollicité
H	pFMMA Sans bactérie et sollicité	pFMMA Sans bactérie et non sollicité	pFMOEMA Sans bactérie et sollicité	pFMOEMA Sans bactérie et non sollicité	pFMOPMA Sans bactérie et sollicité	pFMOPMA Sans bactérie et non sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM Sans bactérie et sollicité	pFMOPMA- <i>b</i> -pLM Sans bactérie et non sollicité

Chapitre V - Partie expérimentale

200 µL de SYTO® 61 (0,5 mL de SYTO® 61 dans 19,5 mL d'eau de mer) ont été introduits dans les puits. Le marqueur est laissé en contact avec les bactéries à l'obscurité pendant 15 minutes puis éliminés par retournement. 200 µL d'eau de mer ont été ajoutés dans les puits et la microplaque est analysée à une longueur d'onde de 560 nm. Un taux d'adhésion relatif au PS est calculé pour chaque puits à partir de la relation suivante :

$$\text{Taux d'adhésion}(\%) = \frac{(\text{IF}_{\text{avec bactéries}} - \text{IF}_{\text{blanc}})\text{revêtements}}{(\text{IF}_{\text{avec bactéries}} - \text{IF})\text{témoinPS}} \times 100$$

Avec $\text{IF}_{\text{avec bactéries}}$ l'intensité de fluorescence mesurée dans les puits inoculés avec les bactéries, IF_{blanc} l'intensité de fluorescence mesurée dans les puits sans bactéries.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de thèse était de synthétiser des revêtements avec des propriétés redox pour lutter contre l'adhésion des bactéries marines. La stratégie développée a consisté à préparer des revêtements à base de polymères méthacryliques avec des groupements ferrocényles pendants.

Dans le premier chapitre, un rappel bibliographique a donc porté sur l'intérêt d'utiliser le ferrocène comme groupement à propriétés redox, la synthèse et la caractérisation de monomères, d'homopolymères et de copolymères diblocs à base de groupements ferrocényles avec une attention particulière pour leurs propriétés électrochimiques et thermiques. Au cours du deuxième chapitre, les synthèses de cinq monomères à base de groupements ferrocényles (FMMA, FMOEMA, FMOPMA, FMOBMA et FMOMEMA) ont été rapportées; le FMMA, étant par ailleurs déjà décrit dans la littérature. Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées au cours de cette phase, soit pour contourner de faibles rendements de synthèse soit en raison de chemins réactionnels n'ayant pas aboutis. Tous les monomères envisagés ont cependant pu être synthétisés et caractérisés. Le procédé RAFT a été mis en œuvre pour synthétiser des polymères à partir des monomères ferrocényles. Dans un premier temps, le contrôle de leur homopolymérisation par le procédé RAFT a été mis en évidence en présence d'un agent de transfert dithiobenzoate, le 2-cyano-2-propyldithiobenzoate (CPDB). La capacité de ces homopolymères pFMMA, pFMOPMA, pFMOBMA et pFMOMEMA à former des copolymères diblocs avec le méthacrylate de lauryle (LM) a également été démontrée. De faibles indices de polymolécularité (\mathcal{D}) pour l'ensemble des polymères préparés ont été obtenus. Ceci indique un bon contrôle de la polymérisation, avec pour le suivi cinétique des homopolymérisations, une évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre avec le taux de conversion.

Dans le chapitre 3, les propriétés électrochimiques des monomères, homopolymères et copolymères ont été étudiées en voltampérométrie cyclique en solution organique. Comme attendu, les monomères présentent des systèmes réversibles à un électron correspondant à l'oxydation puis à la réduction du groupement ferrocényle. Le système redox du ferrocène est retrouvé sur les voltampérogrammes cycliques des homopolymères et des copolymères, avec un phénomène d'adsorption sur l'électrode de travail dans le cas des homopolymères, attribué logiquement à une baisse de solubilité. A noter que dans le cas des homopolymères, le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation et de la réduction peut être corrélé avec le nombre d'unités de répétition comprenant le groupe ferrocényle dans le polymère. Dans le cas des copolymères, cette corrélation a été également observée en soulignant une probable différence de coefficient de diffusion des espèces macromoléculaires entre les copolymères et les homopolymères correspondants.

Les températures de transition vitreuse des homopolymères et des copolymères diblocs ont été étudiées par DSC. Pour les homopolymères, la température de transition vitreuse diminue lorsque la

longueur de l'espaceur entre le groupe ferrocényle et le squelette hydrocarboné principal augmente, faisant varier les valeurs de 106°C pour le pFMMA à 2°C pour le pFMOBMA. La présence de deux températures de transition vitreuse pour les copolymères diblocs a permis de mettre en évidence une probable séparation de phases au sein de films polymères. Une étude des propriétés de dégradation thermique des homopolymères sous air a permis de mettre en évidence l'influence de la nature des unités monomères ferrocényles sur la stabilité thermique de polymères méthacryliques. Le pFMMA présente une meilleure stabilité thermique que le pMMA, tous deux synthétisés par le procédé RAFT. De même, plus la longueur de l'espaceur entre le groupe ferrocényle et le squelette hydrocarboné principal des homo- et co-polymères diminue, plus leur stabilité thermique augmente. L'analyse thermogravimétrique a également permis de confirmer la proportion massique des unités monomères dans les copolymères diblocs préparés.

Dans le chapitre IV, l'électrochimie des homopolymères et copolymères diblocs sous forme de revêtement a été étudiée en milieu aqueux (eau de mer artificielle), dans une microplaque 96 puits spécifique à la réalisation de bio-essais *in vitro*. Chaque puits est considéré comme une cellule électrochimique, et possède une électrode de travail, une contre électrode et une référence. Le revêtement est formé sur l'électrode de travail, et les groupements ferrocényles de ce dernier peuvent être oxydés et réduits par application d'un potentiel. La stabilité électrochimique de ces revêtements a été étudiée en milieu aqueux, sous balayage de potentiels, et sur une durée minimale de 15h. Cette durée correspond à la durée de mise en contact de bactéries marines avec le revêtement lors d'un bio-essai *in vitro*. La réponse électrochimique des revêtements déposés sur l'électrode de travail est enregistrée au cours des premiers cycles de balayage de potentiels puis disparaît au bout de 2h. La disparition des vagues anodique et cathodique a été attribuée à un changement de conformation des macromolécules à la surface de l'électrode de travail et/ou à un gonflement du revêtement sous balayage de potentiels. L'application du balayage de potentiels entraîne également une diminution de la valeur de l'intensité de courant générée. Cependant, un retour des vagues anodique et cathodique est obtenu dès lors que le revêtement n'est plus soumis à un balayage de potentiels. Pour l'instant l'origine exacte de cette observation n'a pas pu être établie.

Les propriétés "anti-adhésion bactérienne" de ces nouveaux homopolymères et d'un copolymère dibloc ont été évaluées sur une bactérie marine appartenant à la classe des *γ-proteobacteria*. L'évaluation des taux d'adhésion par fluorimétrie a permis de mettre en évidence une diminution de l'adhésion de la TC8 sur l'ensemble des revêtements à base de ferrocène, sans application de

potentiel électrique. Cet effet a été nettement amplifié lors de l'application d'un balayage de potentiels, principalement avec les homopolymères, pour lesquels des taux d'adhésion de l'ordre de $5\% \pm 5$ ont été obtenus. Sur le copolymère dibloc pFMMA-*b*-pLM, un effet anti-adhésion a été également observé mais n'a pas été amplifié lors de l'application d'un balayage de potentiels. Pour le copolymère dibloc, l'incompatibilité des deux blocs mise en évidence précédemment en DSC peut conduire à une séparation de phases faisant apparaître en surface du revêtement, soit les chaînes pLM soit une juxtaposition de domaines de nature chimique différente. Des analyses complémentaires en microscopie à force atomique et des mesures d'angles de contact devront être réalisées afin de mieux définir le mode d'action des polymères synthétisés. D'autres copolymères avec une proportion variable pour le bloc ferrocène devront être testés.

Ce travail a permis de valider la stratégie consistant à appliquer un balayage de potentiel à un revêtement porteur d'entité redox pour réduire l'adhésion des bactéries marines. Comme tout travail de recherche, de nombreuses questions restent en suspens. Ainsi, des tests de toxicité sur les revêtements devront être réalisés afin de prouver qu'ils sont respectueux de l'environnement et qu'ils ne libèrent pas de substances toxiques. L'activité anti-adhésion des revêtements devra être évaluée d'une part vis-à-vis d'autres souches de bactéries marines, et d'autre part, dans le milieu naturel par une immersion *in situ* sur de plus longues durées. Des copolymères statistiques devront être préparés pour évaluer leur efficacité d'une part, et d'autre part, pour confirmer l'effet d'une possible séparation de phases par auto-assemblage de copolymères diblocs sur l'adhésion de bactéries marines.

Enfin, un contrôle des épaisseurs des revêtements déposés pourrait être obtenu par greffage des copolymères diblocs sur la surface d'un substrat stimuable par application d'un potentiel.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Egan, B. *Microbes in the sea* **1987**, 220–238.
- (2) Wahl, M. *Marine Ecology Progress Series* **1989**, 58, 175–189.
- (3) M Bianchi. *Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques*; Masson: Paris, 1989.
- (4) Schakenraad, J. M.; Noordmans, J.; Wildevuur, C. R. H.; Arends, J.; Busscher, H. J. *Biofouling* **1989**, 1 (3), 193–201.
- (5) Schakenraad, J. M.; Busscher, H. J. *Colloids and Surfaces* **1989**, 42 (3), 331–343.
- (6) Power, K.; Marshall, K. C. *Biofouling* **1988**, 1 (2), 163–174.
- (7) Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. *Progress in Organic Coatings* **2004**, 50 (2), 75–104.
- (8) Haras, D. *Matériaux & Techniques* **2005**, 93, s.27 – s.41.
- (9) Lejars, M.; Margailan, A.; Bressy, C. *Chemical reviews* **2012**, 112 (8), 4347–4390.
- (10) KE, C.; B, W. *Aquat Microb Ecol* **1995**, 09 (1), 87–96.
- (11) Dexter, S. C.; Sullivan, J. D.; Williams, J.; Watson, S. W. *Appl Microbiol* **1975**, 30 (2), 298–308.
- (12) Dexter, S. C. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, 70 (2), 346–354.
- (13) Ista, L. K.; Callow, M. E.; Finlay, J. A.; Coleman, S. E.; Nolasco, A. C.; Simons, R. H.; Callow, J. A.; Lopez, G. P. *Appl Environ Microbiol* **2004**, 70 (7), 4151–4157.
- (14) Liu, Y.; Zhao, Q. *Biophys. Chem.* **2005**, 117 (1), 39–45.
- (15) Rittschof, D., Costlow. *In: Proc. 21st Eur. mar. Biol. Symp.* **1989**, 411–416.
- (16) Gerhart, D. J.; Rittschof, D.; Hooper, I. R.; Eisenman, K.; Meyer, A. E.; Baier, R. E.; Young, C. *Biofouling* **1992**, 5 (4), 251–259.
- (17) Dahlström, M.; Jonsson, H.; Jonsson, P. R.; Elwing, H. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **2004**, 305 (2), 223–232.
- (18) Costerton, J. W.; Ellis, B.; Lam, K.; Johnson, F.; Khoury, A. E. *Antimicrob Agents Chemother* **1994**, 38 (12), 2803–2809.
- (19) Matsunaga, T.; Namba, Y.; Nakajima, T. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **1984**, 13 (4–6), 393–400.
- (20) Nakasono, S.; Burgess, J. G.; Takahashi, K.; Koike, M.; Murayama, C.; Nakamura, S.; Matsunaga, T. *Applied and environmental microbiology* **1993**, 59 (11), 3757–3762.
- (21) Matsunaga, null; Nakayama, null; Wake, null; Takahashi, null; Okochi, null; Nakamura, null. *Biotechnol. Bioeng.* **1998**, 59 (3), 374–378.

- (22) Nakasono, S.; Nakamura, N.; Sode, K.; Matsunaga, T. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **1992**, *27* (2), 191–198.
- (23) Pérez-Roa, R. E.; Anderson, M. A.; Rittschof, D.; Orihuela, B.; Wendt, D.; Kowalke, G. L.; Noguera, D. R. *Biofouling* **2008**, *24* (3), 177–184.
- (24) Matsunaga, T.; Nakasono, S.; Kitajima, Y.; Horiguchi, K. *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *43* (5), 429–433.
- (25) Okochi, M.; Matsunaga, T. *Electrochimica acta* **1997**, *42* (20), 3247–3250.
- (26) Nakayama, T.; Wake, H.; Ozawa, K.; Nakamura, N.; Matsunaga, T. *Appl Microbiol Biotechnol* **1998**, *50* (4), 502–508.
- (27) Matsunaga, T.; Nakasono, S.; Masuda, S. *FEMS Microbiology Letters* **1992**, *93* (3), 255–259.
- (28) Okochi, M.; Nakamura, N.; Matsunaga, T. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (18), 2917–2921.
- (29) Lim, T.-K.; Murakami, T.; Tsuboi, M.; Yamashita, K.; Matsunaga, T. *Biotechnol. Bioeng.* **2003**, *81* (3), 299–304.
- (30) Pérez-Roa, R. E.; Anderson, M. A.; Rittschof, D.; Hunt, C. G.; Noguera, D. R. *Biofouling* **2009**, *25* (6), 563–571.
- (31) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168* (4285), 1039–1040.
- (32) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (8), 2125–2126.
- (33) Dunitz, J. D.; Orgel, L. E.; Rich, A. *Acta Cryst.* **1956**, *9* (4), 373–375.
- (34) Laszlo, P.; Hoffmann, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (1), 123–124.
- (35) Eiland, P. F.; Pepinsky, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (19), 4971–4971.
- (36) Astruc, D.; Ornelas, C.; Ruiz, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (36), 8936–8944.
- (37) Fabre, B. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (12), 1509–1518.
- (38) Knox, G. R.; Pauson, P. L.; Willison, D. *Organometallics* **1992**, *11* (8), 2930–2933.
- (39) Sollott, G. P.; Mertwoy, H. E.; Portnoy, S.; Snead, J. L. *J. Org. Chem.* **1963**, *28* (4), 1090–1092.
- (40) Rulkens, R.; Gates, D. P.; Balaishis, D.; Pudelski, J. K.; McIntosh, D. F.; Lough, A. J.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (45), 10976–10986.
- (41) Gómez-Elipse, P.; Resendes, R.; Macdonald, P. M.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (33), 8348–8356.

- (42) Hardy, C. G.; Ren, L.; Tamboue, T. C.; Tang, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49* (6), 1409–1420.
- (43) Abd-El-Aziz, A. S.; Agatemor, C.; Etkin, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (5), 513–559.
- (44) Gilroy, J. B.; Patra, S. K.; Mitchels, J. M.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (26), 5851–5855.
- (45) Yang, Y.; Xie, Z.; Wu, C. *Macromolecules* **2002**, *35* (9), 3426–3432.
- (46) Pittman, C. U.; Voges, R. L.; Jones, W. R. *Macromolecules* **1971**, *4* (3), 291–297.
- (47) Graham, P. J.; Lindsey, R. V.; Parshall, G. W.; Peterson, M. L.; Whitman, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (13), 3416–3420.
- (48) Arimoto, F. S.; Haven, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (23), 6295–6297.
- (49) Hardy, C. G.; Ren, L.; Tamboue, T. C.; Tang, C. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49* (6), 1409–1420.
- (50) Astruc, D.; Ornelas, C.; Ruiz, J. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15* (36), 8936–8944.
- (51) Xia, W.; Ni, M.; Yao, C.; Wang, X.; Chen, D.; Lin, C.; Hu, X.-Y.; Wang, L. *Macromolecules* **2015**, *48* (13), 4403–4409.
- (52) Bass, S. L. *J. Polym. Sci.* **1947**, *2* (1), 109–110.
- (53) *Inorganic Polymers* by Stone, F. G. A (W.A.G. Graham), Editors: Academic Press (HBJ), New York, NY Hardcover, First Edition - edconroybooks <http://www.abebooks.com/Inorganic-Polymers-Stone-W.A.G-Graham-Editors/7344726758/bd> (accessed May 21, 2015).
- (54) Wiley: *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Volume 5, Metal-Coordination Polymers* - Alaa S. Abd-El-Aziz, Charles E. Carraher, Charles U. Pittman, et al <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471727644.html> (accessed May 21, 2015).
- (55) Abd-El-Aziz, A. S.; Carraher, C. E.; Pittman, C. U.; Sheats, J. E.; Zeldin, M. *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003; Vol. 1.
- (56) Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (13), 3458–3459.
- (57) Dagani, R. *Chemical & Engineering News* **2001**, *79* (49), 37–38.
- (58) Arimoto, F. S.; Haven Jr, A. C. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77* (23), 6295–6297.

- (59) Bilow, N.; Landis, A. L.; Rosenberg, H. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1969**, *7* (9), 2719–2736.
- (60) Lai, J. C.; Rounsfell, T.; Pittman, C. U. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1971**, *9* (3), 651–662.
- (61) Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P. *Macromolecules* **1970**, *3* (1), 105–107.
- (62) Pittman Jr, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P.; Good, M.; Prado, R. *Macromolecules* **1970**, *3* (6), 746–754.
- (63) Pittman, C. U.; Grube, P. L. *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, *18* (8), 2269–2278.
- (64) Pittman, C. U.; Grube, P. L. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1971**, *9* (11), 3175–3186.
- (65) , F. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (7), 3985–4022.
- (66) Abd-El-Aziz, A. S.; Manners, I. *Frontiers in transition metal-containing polymers*; John Wiley & Sons, 2007.
- (67) Wiley: Synthetic Metal-Containing Polymers - Ian Manners <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527294635.html> (accessed May 20, 2015).
- (68) *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials*; Schubert, U. S., Newkome, G. R., Manners, I., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2006; Vol. 928.
- (69) Abd-El-Aziz, A. S. *Macromolecular rapid communications* **2002**, *23* (17), 995–1031.
- (70) Beck, J. B.; Ineman, J. M.; Rowan, S. J. *Macromolecules* **2005**, *38* (12), 5060–5068.
- (71) Calzia, K. J.; Tew, G. N. *Macromolecules* **2002**, *35* (16), 6090–6093.
- (72) Keng, P. Y.; Kim, B. Y.; Shim, I.-B.; Sahoo, R.; Veneman, P. E.; Armstrong, N. R.; Yoo, H.; Pemberton, J. E.; Bull, M. M.; Griebel, J. J.; Ratcliff, E. L.; Nebesny, K. G.; Pyun, J. *ACS Nano* **2009**, *3* (10), 3143–3157.
- (73) Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *82* (2), 483–491.
- (74) Hardy, C. G.; Zhang, J.; Yan, Y.; Ren, L.; Tang, C. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39* (10), 1742–1796.
- (75) Pittman, C. U.; Hirao, A. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, *15* (7), 1677–1686.
- (76) Pittman, C. U.; Hirao, A. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1978**, *16* (6), 1197–1209.

- (77) Pittman, C. U.; Lin, C. C. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, *17* (1), 271–275.
- (78) Flanagan, J. B.; Margel, S.; Bard, A. J.; Anson, F. C. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100* (13), 4248–4253.
- (79) Daum, P.; Lenhard, J. R.; Rolison, D.; Murray, R. W. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (14), 4649–4653.
- (80) Nowak, R. J.; Schultz, F. A.; Umana, M.; Lam, R.; Murray, R. W. *Analytical Chemistry* **1980**, *52* (2), 315–321.
- (81) Umana, M.; Denisevich, P.; Rolison, D. R.; Nakahama, S.; Murray, R. W. *Analytical Chemistry* **1981**, *53* (8), 1170–1175.
- (82) Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (15), 6246–6248.
- (83) Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. *Nature chemistry* **2009**, *1* (4), 276–288.
- (84) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4015–4039.
- (85) Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Chemical reviews* **2007**, *107* (6), 2270–2299.
- (86) 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.; others. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559–5562.
- (87) Moad, G.; Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2003**, *192* (1), 1–12.
- (88) Olivier Coutelier, I. B. **2015**, 283–294.
- (89) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (12), 3661–3688.
- (90) Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gimes, D.; Charleux, B. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (1), 63–235.
- (91) Matyjaszewski, K. In *Controlled Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; Vol. 685, pp 2–30.
- (92) Weck, M. *Polymer International* **2007**, *56* (4), 453–460.
- (93) Shunmugam, R.; Tew, G. N. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29* (16), 1355–1362.
- (94) Baldwin, M. G.; Johnson, K. E. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1967**, *5* (8), 2091–2098.
- (95) Sasaki, Y.; Walker, L. L.; Hurst, E. L.; Pittman, C. U. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1973**, *11* (6), 1213–1224.

- (96) Nuyken, O.; Burkhardt, V.; Hübsch, C. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198* (11), 3353–3363.
- (97) George, M. H.; Hayes, G. F. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1975**, *13* (5), 1049–1070.
- (98) George, M. H.; Hayes, G. F. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1976**, *14* (2), 475–488.
- (99) Pittman Jr, C. U. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2005**, *15* (1), 33–55.
- (100) Hardy, C. G.; Zhang, J.; Yan, Y.; Ren, L.; Tang, C. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39* (10), 1742–1796.
- (101) Durkee, D. A.; Eitouni, H. B.; Gomez, E. D.; Ellsworth, M. W.; Bell, A. T.; Balsara, N. P. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (16), 2003–2006.
- (102) Durkee, D. A.; Gomez, E. D.; Ellsworth, M. W.; Bell, A. T.; Balsara, N. P. *Macromolecules* **2007**, *40* (14), 5103–5110.
- (103) Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2010**, *43* (4), 1844–1854.
- (104) Kuramoto, N.; Shishido, Y.; Nagai, K. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35* (10), 1967–1972.
- (105) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178* (4543), 1168–1169.
- (106) Quirk, R. P.; Lee, B. *Polym. Int.* **1992**, *27* (4), 359–367.
- (107) Matyjaszewski, K. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8* (4), 197–207.
- (108) Mueller, A. H. E.; Zhuang, R.; Yan, D.; Litvinenko, G. *Macromolecules* **1995**, *28* (12), 4326–4333.
- (109) Matyjaszewski, K.; Lin, C.-H. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1991**, *47* (1), 221–237.
- (110) Baumert, M.; Fröhlich, J.; Stieger, M.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; Plenio, H. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20* (4), 203–209.
- (111) Sakakiyama, T.; Ohkita, H.; Ohoka, M.; Ito, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Chemistry Letters* **2005**, *34* (10), 1366–1367.
- (112) Kim, B. Y.; Ratcliff, E. L.; Armstrong, N. R.; Kowalewski, T.; Pyun, J. *Langmuir* **2010**, *26* (3), 2083–2092.
- (113) Feng, C.; Shen, Z.; Yang, D.; Li, Y.; Hu, J.; Lu, G.; Huang, X. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47* (17), 4346–4357.
- (114) Zhai, S.; Shang, J.; Yang, D.; Wang, S.; Hu, J.; Lu, G.; Huang, X. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (4), 811–820.

- (115) Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2012**, *45* (22), 8970–8981.
- (116) , B.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2012**, *45* (22), 8970–8981.
- (117) Qin, S.; Matyjaszewski, K.; Xu, H.; Sheiko, S. S. *Macromolecules* **2003**, *36* (3), 605–612.
- (118) Qin, S.; Saget, J.; Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T. *Macromolecules* **2003**, *36* (24), 8969–8977.
- (119) Pittman, C. U.; Voges, R. L.; Jones, W. B. *Macromolecules* **1971**, *4* (3), 298–302.
- (120) Beers, K. L.; Matyjaszewski, K. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2001**, *38* (7), 731–739.
- (121) Herfurth, C.; Voll, D.; Buller, J.; Weiss, J.; Barner-Kowollik, C.; Laschewsky, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (1), 108–118.
- (122) George, M. H.; Hayes, G. F. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13* (5), 1049–1070.
- (123) Hill, E. A.; Wiesner, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (2), 509–510.
- (124) Shi, M.; Li, A.-L.; Liang, H.; Lu, J. *Macromolecules* **2007**, *40* (6), 1891–1896.
- (125) Xiao, Z.-P.; Cai, Z.-H.; Liang, H.; Lu, J. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (38), 8375.
- (126) Shi, M.; Li, A.-L.; Liang, H.; Lu, J. *Macromolecules* **2007**, *40* (6), 1891–1896.
- (127) Kloninger, C.; Knecht, D.; Rehahn, M. *Polymer* **2004**, *45* (25), 8323–8332.
- (128) Bertini, F.; Audisio, G.; Zuev, V. V. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *89* (2), 233–239.
- (129) Kashiwagi, T.; Hirata, T.; Brown, J. E. *Macromolecules* **1985**, *18* (2), 131–138.
- (130) P m A v T P O' *Macromolecules* **2006**, *39* (16), 5307–5318.
- (131) Chong, B.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59* (10), 755–762.
- (132) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, *46* (19), 8458–8468.
- (133) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, *46* (19), 8458–8468.
- (134) Chong, B.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59* (10), 755–762.

- (135) Postma, A.; Davis, T. P.; Li, G.; Moad, G.; O' *Macromolecules* **2006**, *39* (16), 5307–5318.
- (136) Bressy, C.; Ngo, V. G.; Margailan, A. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98* (1), 115–121.
- (137) Kashiwagi, T.; Inaba, A.; Brown, J. E.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Masuda, E. *Macromolecules* **1986**, *19* (8), 2160–2168.
- (138) Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (38), 8087–8092.
- (139) Troitskii, B. B.; Troitskaya, L. S.; Dmitriev, A. A.; Yakhnov, A. S. *European Polymer Journal* **2000**, *36* (5), 1073–1084.
- (140) Dietrich, M.; Glassner, M.; Gruending, T.; Schmid, C.; Falkenhagen, J.; Barner-Kowollik, C. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (5), 634–644.
- (141) Gruending, T.; Dietrich, M.; Barner-Kowollik, C. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (8), 806–812.
- (142) Roy, S. G.; Bauri, K.; Pal, S.; Goswami, A.; Madras, G.; De, P. *Polym. Int.* **2013**, *62* (3), 463–473.
- (143) Lai, J. C.; Rounsefell, T. D.; Pittman Jr, C. U. *Macromolecules* **1971**, *4* (2), 155–161.
- (144) Zhang, J.; Yan, Y.; Chen, J.; Chance, W. M.; Hayat, J.; Gai, Z.; Tang, C. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (10), 3185–3190.
- (145) Hardy, C. G.; Ren, L.; Tamboue, T. C.; Tang, C. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49* (6), 1409–1420.
- (146) Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P.; Good, M.; Prado, R. *Macromolecules* **1970**, *3* (6), 746–754.
- (147) Matyjaszewski, K. In *Controlled Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; Vol. 685, pp 2–30.
- (148) Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromol. Symp.* **2000**, *150* (1), 23–32.
- (149) Destarac, M.; Taton, D.; Zard, S. Z.; Saleh, T.; Six, Y. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 2003; Vol. 854, pp 536–550.
- (150) Nakabayashi, K.; Mori, H. *European Polymer Journal* **2013**, *49* (10), 2808–2838.
- (151) C f C g (B) YK K y R T A P m A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2000**, *49* (9), 993–1001.

- (152) Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32* (16), 5457–5459.
- (153) Chen, M.; Ghiggino, K. P.; Mau, A. W.; Rizzardo, E.; Sasse, W. H.; Thang, S. H.; Wilson, G. J. *Macromolecules* **2004**, *37* (15), 5479–5481.
- (154) Chiefari, J.; Chong, Y. K. (Bill); Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559–5562.
- (155) Bon, S. A. F.; Morsley, S. R.; Waterson, C.; Haddleton, D. M. *Macromolecules* **2000**, *33* (16), 5819–5824.
- (156) Mori, H.; Matsuyama, M.; Sutoh, K.; Endo, T. *Macromolecules* **2006**, *39* (13), 4351–4360.
- (157) Liu, S.; Gu, B.; Rowlands, H. A.; Sen, A. *Macromolecules* **2004**, *37* (21), 7924–7929.
- (158) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H.; Johns, S. R.; Willing, R. I. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1984**, *5* (12), 793–798.
- (159) Moad, G.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2002**, *182* (1), 65–80.
- (160) Thomas, D. B.; Convertine, A. J.; Hester, R. D.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1735–1741.
- (161) Favier, A.; Charreyre, M.-T.; Chaumont, P.; Pichot, C. *Macromolecules* **2002**, *35* (22), 8271–8280.
- (162) Christopher Barner-Kowollik. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim* **2008**.
- (163) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58* (6), 379–410.
- (164) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59* (10), 669–692.
- (165) Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2007**, *40* (13), 4446–4455.
- (166) Rizzardo, E.; Chen, M.; Chong, B.; Moad, G.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2007**, *248* (1), 104–116.
- (167) Zhou, N.; Zhang, Z.; Zhu, J.; Cheng, Z.; Zhu, X. *Macromolecules* **2009**, *42* (12), 3898–3905.
- (168) Shim, S. E.; Lee, H.; Choe, S. *Macromolecules* **2004**, *37* (15), 5565–5571.
- (169) McCormick, C. L.; Lowe, A. B. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (5), 312–325.
- (170) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaille, A. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43* (22), 5680–5689.
- (171) Marlène Lejars, A. M. *Polymer Chemistry* **2013**, *4* (11).

- (172) Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; Mcleary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44* (20), 5809–5831.
- (173) Perrier, S.; Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Vana, P.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2002**, *35* (22), 8300–8306.
- (174) Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32* (6), 2071–2074.
- (175) Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, B. Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **1999**, *143* (1), 291–307.
- (176) Demetriou, M.; Krasia-Christoforou, T. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46* (16), 5442–5451.
- (177) Wiley: Handbook of Radical Polymerization - Krzysztof Matyjaszewski, Thomas P. Davis <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047139274X.html> (accessed Jun 12, 2015).
- (178) Yan, Y.; Zhang, J.; Qiao, Y.; Ganewatta, M.; Tang, C. *Macromolecules* **2013**, *46* (22), 8816–8823.
- (179) Ren, L.; Hardy, C. G.; Tang, S.; Doxie, D. B.; Hamidi, N.; Tang, C. *Macromolecules* **2010**, *43* (22), 9304–9310.
- (180) J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke. *John Wiley & Sons, INC* **1998**, V – 9 and V – 21.
- (181) Bressy, C.; Ngo, V. G.; Ziarelli, F.; Margailan, A. *Langmuir* **2012**, *28* (6), 3290–3297.
- (182) Duong the Hy. **2014**.
- (183) Laachachi, A.; Cochez, M.; Ferriol, M.; Leroy, E.; Lopez Cuesta, J. M.; Oget, N. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *85* (1), 641–646.
- (184) Zamora, M.; Bruña, S.; Alonso, B.; Cuadrado, I. *Macromolecules* **2011**, *44* (20), 7994–8007.
- (185) Matsumoto, H.; Yanagida, M.; Tanimoto, K.; Nomura, M.; Kitagawa, Y.; Miyazaki, Y. *Chemistry Letters* **2000**, No. 8, 922–923.
- (186) Gu, H.; Rapakousiou, A.; Castel, P.; Guidolin, N.; Pinaud, N.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Organometallics* **2014**, *33* (16), 4323–4335.
- (187) Péter, M.; Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. *Langmuir* **2005**, *21* (11), 5115–5123.

- (188) Song, J.; Vancso, G. J. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 6822–6829.
- (189) Gupta, P.; Vermani, K.; Garg, S. *Drug Discovery Today* **2002**, *7* (10), 569–579.
- (190) Bohanon, T.; Elender, G.; Knoll, W.; Köberle, P.; Lee, J.-S.; Offenhäusser, A.; Ringsdorf, H.; Sackmann, E.; Simon, J.; Tovar, G.; Winnik, F. M. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1997**, *8* (1), 19–39.
- (191) Péter, M.; Hempenius, M. A.; Kooij, E. S.; Jenkins, T. A.; Roser, S. J.; Knoll, W.; Vancso, G. J. *Langmuir* **2004**, *20* (3), 891–897.
- (192) Stafslie, S.; Daniels, J.; Mayo, B.; Christianson, D.; Chisholm, B.; Ekin, A.; Webster, D.; Swain, G. *Biofouling* **2007**, *23* (1-2), 45–54.
- (193) Webster, D. C.; Chisholm, B. J.; Stafslie, S. J. *Biofouling* **2007**, *23* (3-4), 179–192.
- (194) Bressy, C.; Hellio, C.; Maréchal, J. P.; Tanguy, B.; Margaille, A. *Biofouling* **2010**, *26* (7), 769–777.
- (195) Bressy, C.; Hellio, C.; Nguyen, M. N.; Tanguy, B.; Maréchal, J.-P.; Margaille, A. *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77* (3), 665–673.
- (196) Camps, M.; Briand, J.-F.; Guentas-Dombrowsky, L.; Culioli, G.; Bazire, A.; Blache, Y. *Marine Pollution Bulletin* **2011**, *62* (5), 1032–1040.
- (197) Christensen, G. D.; Simpson, W. A.; Younger, J. J.; Baddour, L. M.; Barrett, F. F.; Melton, D. M.; Beachey, E. H. *J Clin Microbiol* **1985**, *22* (6), 996–1006.
- (198) Leroy, C.; Delbarre-Ladrat, C.; Ghillebaert, F.; Rochet, M. j.; Compère, C.; Combes, D. *Letters in Applied Microbiology* **2007**, *44* (4), 372–378.
- (199) Brian-Jaisson, F.; Ortalo-Magné, A.; Guentas-Dombrowsky, L.; Armougom, F.; Blache, Y.; Molmeret, M. *Microb. Ecol.* **2014**, *68* (1), 94–110.
- (200) Duong, T. H.; Briand, J.-F.; Margaille, A.; Bressy, C. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (28), 15578–15586.
- (201) Gudipati, C. S.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Callow, M. E.; Wooley, K. L. *Langmuir* **2005**, *21* (7), 3044–3053.

Ronald W, Nguema Edzang

Laboratoire MAPIEM, Université de Toulon

Synthèse et caractérisation de polymères à propriétés redox pour un contrôle des propriétés d'adhésion bactérienne

En raison des propriétés redox réversibles du ferrocène et de son activité antibactérienne, les polymères à base de ferrocène sont intéressants pour synthétiser de nouveaux liants pour des revêtements anti-adhésifs bactériens. Cette étude rend compte de l'homopolymérisation et de la copolymérisation de monomères méthacryliques porteurs de groupes ferrocényles avec le méthacrylate de lauryle (LM). Le méthacrylate de méthylferrocène (FMMA) mais aussi quatre nouveaux monomères nommés méthacrylate de 2-ferrocénylméthoxyéthyle (FMOEMA), méthacrylate de 3-ferrocénylméthoxypropyle (FMOPMA), 4-ferrocénylméthoxybutyle (FMOBMA) et de 2-ferrocénylméthoxyméthyléthyle (FMOMEMA) ont d'abord été synthétisés et ensuite polymérisés via le procédé RAFT. Les cinétiques d'homopolymérisation ont été étudiées par RMN ^1H *in situ*. La polymérisation a été contrôlée en utilisant le 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB) comme agent de transfert de chaîne, à 70°C, dans le toluène deutéré. Ces monomères contenant le groupement ferrocényle se sont révélés très réactifs via le procédé RAFT, conduisant à des conversions de 96% et à des polymères de faibles indices de polymolécularité ($\overline{D}_M < 1,6$). La conversion des monomères suit une cinétique de premier ordre (jusqu'à 80%) avec une augmentation linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion en monomère. En utilisant le monomère FMMA comme référence, l'espacement entre la partie polymérisable et le groupement ferrocényle a été augmenté pour le FMOEMA, FMOPMA, FMOMEMA et FMOBMA afin d'améliorer la mobilité des groupements latéraux. Cette mobilité se traduit par une diminution notable des températures de transition vitreuse des homopolymères entre le pFMMA et le pFMOBMA. De plus, les copolymères diblocs préparés par voie séquentielle présentent deux températures de transition vitreuse spécifiques à chaque bloc, démontrant une incompatibilité de ces derniers. Les propriétés électrochimiques des monomères et celles des polymères ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique. Enfin, les propriétés anti-adhésives de ces homopolymères et copolymères diblocs vis-à-vis d'une bactérie marine ont été évaluées.

Mot clés : Ferrocényle, polymérisation RAFT, propriétés redox.

Synthesis and characterization of redox polymers for a control of bacterial adhesion properties

Due to the reversible redox properties of ferrocene and its antibacterial activity, ferrocenyl-based polymers are useful for the synthesis of new anti-adhesive binders for marine antifouling coatings. This study reports the homopolymerization and copolymerization with lauryl methacrylate of ferrocenyl-based methacrylic monomers. Ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) as well as four novel monomers, namely 2-(ferrocenylmethoxy)ethyl methacrylate (FMOEMA), 3-(ferrocenylmethoxy)propyl methacrylate (FMOPMA), 4-(ferrocenylmethoxy)butyl methacrylate (FMOBMA) and 2-(ferrocenylmethoxy)methylethyl methacrylate (FMOMEMA) were first synthesized, and subsequently polymerized by the RAFT process. The homopolymerization kinetics were investigated by *in situ* NMR. The radical polymerization was controlled by using 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate (CPDB) as a chain transfer agent, at 70 °C in deuterated toluene. These monomers containing a ferrocenyl moiety with alkoxy linkers were found to be as reactive as FMMA in RAFT polymerization, resulting in conversions of 96% and in polymers with low dispersities ($\overline{D}_M < 1.6$). Monomer conversion follows a first order kinetics (up to 80%) with a linear increase in the molecular mass as a function of the monomer conversion. By using the FMMA monomer as a reference, the length of the alkoxy linker between the ferrocene unit and the backbone was increased for FMOEMA, FMOPMA, FMOMEMA and FMOBMA to improve the mobility of the side groups. This increase in macromolecular mobility led to a significant decrease of glass transition temperatures of the homopolymers. In addition, diblock copolymers exhibited two glass transition temperatures indicating that the two blocks are incompatible. The electrochemical properties of the monomers and those of the polymers were characterized using cyclic voltammetry. Finally, the anti-adhesive properties of these homopolymers and diblock copolymers toward marine bacteria were evaluated.

Keywords: Ferrocenyl, RAFT polymerization, redox properties.