

N° d'ordre : 2748

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**  
**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

Par **Vincent GAUD**

*Ingénieur ENSCPB*

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

**Spécialité : POLYMERES**

\*\*\*\*\*

**SYSTEMES PHOTODURCISSABLES**  
**ET PHOTORENVERSABLES**

\*\*\*\*\*

Soutenue le vendredi 05 décembre 2003

Après avis de :

MM : **J.-L. Gardette**, Professeur Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand **Rapporteur**  
**J.-P. Vairon**, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI **Rapporteur**

Devant la commission d'examen formée de :

MM : **A. Castellan**, Professeur, Université Bordeaux 1  
**J.-L. Gardette**, Professeur Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand  
**J.-P. Vairon**, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI  
**A. Roubière**, Directeur Recherche et Développement, Groupe Actéon, Mérignac  
**Y. Gnanou**, Directeur de Recherche au CNRS, Université Bordeaux 1  
**J.-P. Desvergne**, Directeur de Recherche au CNRS, Université Bordeaux 1



**Vince & Fab**

Ce mémoire présente les travaux que j'ai réalisés pendant 3 ans au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO) ainsi qu'au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Je m'excuse par avance de son volume. J'ai néanmoins apporté la plus grande attention à le structurer pour qu'il reflète comment, en partant d'un besoin biomédical, nous nous sommes rapprochés d'applications concrètes, en cheminant par le développement de nouveaux polymères photosensibles.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à MM. Jean-Pierre Desvergne et Yves Gnanou pour leur accueil pendant trois ans ... (et encore à l'heure actuelle) au sein de leurs laboratoires respectifs.

L'intégralité de ce travail a une connotation industrielle. Nous avons réalisé ces recherches avec le soutien financier de la société Produits Dentaires Pierre Rolland du Groupe Actéon (Mérignac). J'ai plus particulièrement eu l'occasion d'interagir avec M<sup>me</sup> Alexandrine Roubière (Directeur R&D, Pierre Rolland, Actéon Mérignac). Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour sa sympathie, la confiance qu'elle m'a témoignée, ses encouragements, son écoute et nos dialogues francs qui ont souvent dépassé le cadre de la R&D. Je remercie également M. Francis Diéras (Directeur R&D, Satelec, Actéon Mérignac) qui a fortement contribué à la genèse de ce projet majeur pour le Groupe Actéon. Son humour et son rire lui ont fait surmonter nos difficultés. Il a aussi réussi à nous le communiquer. M. François Duret (Directeur Général et R&D de Sed-r, Actéon Narbonne) nous a rejoint à la fin du parcours et je le remercie de ses conseils et de sa rigueur.

MM. J.-P. Vairon, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et J.-L. Gardette, Professeur à l'Université Blaise Pascal, ont accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteurs ; je leur adresse ma profonde gratitude. J'ai été particulièrement sensible à leur totale disponibilité face à un timing « serré ».

J'associe à ces remerciements M. Alain Castellan, Professeur à l'Université Bordeaux 1, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'ai été ravi de son enthousiasme pour le sujet.

Merci à Jean-Pierre Desvergne, Directeur de Recherche au CNRS mais également mon Directeur de Thèse. Je sais qu'il m'a fait confiance et qu'il m'a laissé orienter ce travail pour m'épanouir dans cette discipline, parfois ingrate, qu'est la Recherche. Jean-Pierre m'a aidé à « cadrer » ma persévérance et, finalement, « ...alors ce produit ? » est une petite phrase qui a fini par trouver raison d'être. C'est là le plus important et cela a suffi à effacer notre stress. Outre son enthousiasme pour la Science, Jean-Pierre a très bien su aussi me faire partager (avec modération) son goût pour le vin. J'aurai pourtant tendance à penser qu'il fait encore preuve d'un certain sectarisme autour des Graves et Pessac-Léognan.

Merci à Yves Gnanou, Directeur de Recherche au CNRS mais lui aussi mon Directeur de Thèse (la liste s'arrête là). Nos échanges ont toujours été pour moi un plaisir, ils ont constamment été constructifs et m'ont largement aidé, là-aussi, à cadrer mon travail et à renforcer mon optimisme. Yves Gnanou est une grande personne, au sens propre, mais je peux témoigner de son charisme. Un avantage indéniable de mon sujet aura été de captiver quotidiennement son attention : «Ah... ! Monsieur Gaud ! J'ai pensé à vous ce matin en me brossant les dents ! ». Pour ma part, c'est avec plaisir que je poursuivrai notre collaboration.

Ce travail n'est pas seulement le mien. Fabien m'a rejoint au bout de ma deuxième année pour que nous mettions ensemble les bouchées doubles. Evidemment, je lui dis Merci. Je pense qu'il le sait car j'ai déjà eu l'occasion de lui dire tout comme mon amitié. Mon remerciement dépasse naturellement sa participation, enthousiaste et totale, au projet. C'est peut-être surtout pour son humanisme, sa patience, sa flexibilité, son goût inébranlable en la Vie et je suis persuadé que ce sont des choses que nous partageons. J'espère que nous aurons réussi à gagner une confiance mutuelle. Une grande pensée à Clo et son sourire.

Plus largement, je tiens à remercier tous ceux qui ont partagé ces 3 années avec moi, qui m'ont apporté leurs expériences, leurs conseils ou leurs contributions ou tout simplement parce qu'ils m'ont supporté, moi et mon encombrement stérique :

Ceux qui ont récemment jeté l'ancre au labo : André (N'empêche tu les a bien embobinés pour être titulaire mais bon l talie quand tu nous tiens...), Nathan (avec qui j'ai passé quelques soirées et malheureusement aussi quelques week-ends) mais aussi Jean-Luc (tout juste s'il gare pas le scooter devant son bureau) et les autres Jean-Marc, Dario, Dominique pour leur bonne humeur.

Du côté de ceux qui ne font normalement que transiter dans les locaux du LCOO : je pense à Henry (l'un de mes compagnons de bureau pour sa sympathie, sa disponibilité, ses mails « forwardés »), David (quelle nonchalance, ne dis pas que t'as choisi cette thèse avec P. sans arrière-pensée), Guillaume (dit le « précieux », que dire d'autres : « t'aimes ça ! » et autres onomatopées incompréhensibles ), Xavier (il ne serait pas arrivé là sans l'aide d'une vachette), Delphine (merci pour le maillot de bain), Mounir (l'Ami du Maroc), Eric (arrête les jeux de rôles, tu t'y crois), Cédric (pour son coup de poing), Séverine (j'adore ton rire), Lionel, Benoît, Zac, Laura (stagiaire de BTS, j'espère ne pas t'avoir dégoutée de la chimie), Afrika (l'Espagne Nature).

Plusieurs personnes ont contribué à l'aboutissement de ce travail, Manu (technicien au LCPO, toujours serviable et de bons conseils), Odile Babo (pour sa disponibilité), Marie-Astrid Kervellec (SED-r, Actéon Narbonne, pour notre après-midi comateuse d'après Beaujolais Nouveau à taper sur des crèmes brûlées), Christelle Absalon (CESAMO) et tous les autres.

Enfin, je remercie mes amis les plus proches, et tous ceux qui se reconnaîtront comme tels. Pour certains, nous n'avons pas toujours été quotidiennement ensemble au cours de ces années car nos vies ne se déroulent pas toutes dans le même coin du monde.

Je sais néanmoins qu'ils sont simplement là dans les instants de joie, de folies ou les instants difficiles. Parmi ceux que je n'ai pas encore cités, Cédric (mon pouic pouic), Guillaume (Guii), Valérie (Valoche), Nicolas, Agnès et Bruno, Olivier (pour les moments à discuter du monde, de la vie, des énigmes de Baloge et les flops), mes amis de la grande époque « théâtre » dont Sandra et Bertrand, Antoine et Sophie, Dams...

Je remercie aussi toute ma famille, mes parents, mes frères et sœurs (Isabelle, Béatrice et Olivier), qui m'ont toujours soutenu et j'espère que nous nous soutiendrons toujours. Egalement mes neveux et nièces super casse-pieds.

Il y a d'autres personnes encore. Ces trois années auront été très riches, dans tous les sens. Un autre projet nous attend, peut-être celui de créer une nouvelle activité de R&D pour le Groupe Actéon. J'espère que ce mémoire en jettera les bases et que je ne serai pas seul dans cette aventure.



---

**SOMMAIRE**

---

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1. Rappels Bibliographiques</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Des exemples de matériaux chémo- et thermodéréculables</b>	<b>8</b>
<b>1.2 Exemples d'unités photoclivables représentatives</b>	<b>12</b>
<b>1.3 Unités photoclivables aryltriazènes et dérivées</b>	<b>19</b>
1.3.1 Aryltriazènes et diarylpentazadiènes	19
1.3.2 Le groupe aryltriazène en photomicrographie	21
1.3.2.1 Photoablation de poly(sulfide-aryltriazène)s par un laser excimère ArF à 193 nm	21
1.3.2.2 Photolyse et Photoablation de poly(aryltriazène)s dans la zone 300-370 nm	23
1.3.2.2.a Poly(ester-aryltriazène)s et Polyesters contenant des unités aryltriazène et cinnamylidène malonyl	23
1.3.2.2.b Photoablation des Poly(ester-aryltriazène) et Polyesters contenant des unités aryltriazène et cinnamylidène malonyl	25
1.3.3 Autres structures aryldiazo photoclivables	27
1.3.4 Polymères photo- et thermolabiles contenant des unités aryltriazène à structures hyper-ramifiées	28
1.3.5 Le groupe aryltriazène comme amorceur de polymérisation radicalaire	29
1.3.6 Le groupe aryltriazène comme groupe protecteur en synthèse organique et synthèse organique supportée	29
<b>1.4 Le groupe o-nitrobenzyle</b>	<b>32</b>
1.4.1 Efficacité de photolyse du groupe o-nitrobenzyle	33
1.4.2 Le groupe protecteur o-nitrobenzyle en synthèse organique et bioorganique	34
1.4.3 Les unités o-nitrobenzyles en photolithographie	35
1.4.4 Quelques structures particulières intéressantes pour la conception de matériaux photodéréculables	37
<b>1.5 Conclusion</b>	<b>42</b>
<b>2. Synthèse et Caractérisation de Monomères Photoclivables</b>	<b>46</b>
<b>2.1. Synthèse des monomères aryltriazéniques méthacrylés</b>	<b>46</b>
2.1.1. Sels de tétrafluoroborate de diazonium du 4-aminobenzoate d'éthyle (DZ1)	46
2.1.2 Synthèse des unités aryltriazène par couplage diazoïque entre le sel de diazonium de tétrafluoroborate (DZ1) et une amine secondaire	47
2.1.2.a Synthèse de TZ11 et TZ21	47
2.1.2.b Synthèse de TZ31	49
2.1.3 Réduction des unités aryltriazène : Synthèse de TZ12, TZ22 et TZ32	51
2.1.4 Fonctionnalisation des unités aryltriazène par des méthacrylates (TZ13a, TZ23a et TZ33a) et par des uréthanes méthacrylate (TZ13b et TZ23b)	51
2.1.4.a Synthèse de TZ13a, TZ23a et de TZ33a	51
2.1.4.b Synthèse de TZ13b et TZ23b	53

<b>2.2 Synthèse des monomères o-nitrobenzyliques méthacrylés</b>	<b>55</b>
2.2.1. Synthèse d'un dérivé de l'alcool $\alpha$ -méthyl-6-nitrovératryle (NT14)	56
2.2.1.a Synthèse de NT11	56
2.2.1.b Synthèse de NT12	56
2.2.1.c Synthèse de NT13	57
2.2.1.d Synthèse de NT14	58
2.2.2 Synthèse d'un dérivé 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène (NT33)	59
2.2.2.a Synthèse de NT31	59
2.2.2.b Synthèse de NT32	60
2.2.2.c Synthèse de NT33	60
<b>2.3 Synthèse d'un dérivé diépoxyde 2,6-dinitrobenzylique (NT52)</b>	<b>62</b>
2.3.1 Synthèse de NT51	63
2.3.2 Synthèse de NT52	64
<b>2.4 Conclusion</b>	
<b>3. Synthèse et Caractérisation de Prépolymères Photoclivables</b>	<b>68</b>
<b>3.1 Prépolymères poly(aryltriazène)s <math>\omega</math>-méthacrylate hyper-ramifiés</b>	<b>70</b>
3.1.1 Synthèse de TZ41a	70
3.1.1.a Synthèse du chlorure de diazonium de l'acide 3-aminobenzoïque	70
3.1.1.b Couplage du sel de diazonium avec la diéthanolamine (TZ41a)	70
3.1.2 Synthèse du poly[1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] HYPT0-1ech1	72
3.1.3 Synthèse des poly[1-(3'-(carboxylatephényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] HYPT0-1ech2 et HYPT0-1ech3 (Méthodes 2 et 2')	76
3.1.4 Fonctionnalisation des extrémités des poly[1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] par des méthacrylates (HYPT0-2ech1 et HYPT0-2ech2)	81
<b>3.2 Synthèse de prépolymères hyper-ramifiés <math>\omega</math>-méthacrylates à cœur photosensible</b>	<b>84</b>
3.2.1 Contrôle de la structure d'un polymère hyper-ramifié obtenu par polycondensation – Addition Lente de monomères à un système de molécule-cœurs	85
3.2.1.a Approche théorique de la technique d'addition lente de monomères $AB_n$ à un système de molécule-cœurs $B_f$	85
3.2.1.b Exemple de mise en œuvre expérimentale de la technique d'addition lente	88
3.2.1.c Polyester de Bis-MPA préparés par la technique d'addition lente	90
<b>3.3 Recherche de méthode de préparation de structures copolymères hyper-ramifiées photosensibles</b>	<b>91</b>
3.3.1 Polytransestérification en présence de catalyseur type biguanidine	91
3.3.1.a Transestérification d'huiles végétales par des catalyseurs polyazotés	91
3.3.1.b Synthèse d'un catalyseur type biguanidine par adduit de la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine et du 1,3-N,N-diisopropylcarbodiimide	93
3.3.1.c Synthèse de l'ester de méthyle du Bis-MPA ( $AB_2$ -ester)	93
3.3.1.d Synthèse de poly(Bis-MPA) par polytransestérification de l'ester de méthyle du Bis-MPA (PEST)	94



3.3.2	Synthèse d'un copolymère de poly(ester-aryltriazène) et de poly(Bis-MPA) à structure hyper-ramifiée	98
3.3.2.a	Synthèse du sel de sodium du Bis-MPA (AB <sub>2</sub> Na)	98
3.3.2.b	Synthèse du poly(1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)-co-Bis-MPA) à structure hyper-ramifiée (HYPC-T-1)	99
3.3.3	Synthèse de poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique acide) à structure hyper-ramifiée et à cœur photosensible	101
3.3.3.a	Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis(1',3'-dihydroxy-2'-méthylpropanoyloxyméthyl) benzène (NT34)	102
3.3.3.b	Synthèse du poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique) avec cœur 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène (DNTHYP1-1)	103
3.3.3.c	Fonctionnalisation du poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique) à cœur 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène par des méthacrylates et des 4-tert-butylbenzoates (DNTHYP1-2)	108
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>110</b>
<b>4.</b>	<b>Comportement Photochimique en Solution des Monomères et Prépolymères Photoclivables</b>	<b>113</b>
<b>4.1</b>	<b>Photoamorçage radicalaire par un système camphorquinone / amine tertiaire</b>	<b>114</b>
<b>4.2</b>	<b>Photoamorçage radicalaire par un oxyde de bisacylphosphine</b>	<b>115</b>
<b>4.3</b>	<b>Photolyse des monomères et prépolymères photoclivables</b>	<b>117</b>
4.3.1	Photolyse de monomères type monomères aryltriazéniques méthacrylés	118
4.3.2	Photolyse de monomères type monomères 2-nitrobenzyliques méthacrylés	119
<b>4.4</b>	<b>Photolyse de prépolymères aryltriazéniques</b>	<b>120</b>
<b>4.5</b>	<b>Photolyse de composés type 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène</b>	<b>123</b>
4.5.1	Photolyse de la molécule-cœur NT34	124
4.5.2	Comportement Photochimique en solution d'un polymère hyper-ramifié de Bis-MPA à cœur photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène	125
4.5.2.1	Photolyse de DNTHYP1-1	125
4.5.2.2	Etude de la photopolymérisabilité en solution par un mécanisme radicalaire photoamorcé par le BAPO	127
4.5.3	Caractéristiques spectroscopiques UV/Vis du 2,6-dinitro-1,4-bis(3'-oxiranylpropionyloxyméthyl)benzène (NT52) et recherche d'une voie de polymérisation cationique photo-amorcée	129
<b>4.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>134</b>
<b>5.</b>	<b>Photoréticulation des Monomères et des Prépolymères Photoclivables et leur Photodégradation</b>	<b>138</b>
<b>5.1</b>	<b>Formulations des monomères et prépolymères photoclivables</b>	<b>140</b>
5.1.1	Quelques généralités sur les formulations photopolymérisables	140
5.1.1.a	Réaction de réticulation par voie radicalaire	140

5.1.1.b	Modulation des propriétés des formulations photopolymérisables par les propriétés des monomères et prépolymères	141
5.1.1.c	Formulations à base de TZ13a	143
5.1.1.d	Formulations à base de TZ23a	144
5.1.1.e	Formulations à base de TZ33a	145
5.1.1.f	Formulations à base de TZ13b et TZ23b	146
5.1.1.g	Formulations à base de NT14	146
5.1.1.h	Formulations à base de HYPT0-2ech1	147
5.1.1.i	Formulations à base de HYPT0-2ech2	148
<b>5.2</b>	<b>Systèmes photoclivables de type monomères</b>	<b>149</b>
5.2.1	Monomères aryltriazéniques	149
5.2.2	Monomères 2-nitrobenzyliques	154
5.2.3	Approche monomère de la photodérétilation	157
<b>5.3</b>	<b>Systèmes photoclivables hyper-ramifiés</b>	<b>158</b>
5.4	<b>Evaluation des formulations photopolymérisables/photodégradables par mesure de la dureté de Knoop</b>	<b>165</b>
5.4.1	Principe de la méthode expérimentale de mesure de la dureté de Knoop	166
5.4.2	Mesure de la dureté Knoop des résines en profondeur (2 mm)	167
<b>5.5</b>	<b>Etude des modifications structurales dans les formulations photopolymérisables/photodégradables à base de monomères 2-nitrobenzyliques (NT14)</b>	<b>169</b>
<b>5.6</b>	<b>Etude de la polymérisabilité d'une formulation photosensible à base de DNTHYP1-2</b>	<b>171</b>
<b>5.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>174</b>
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>178</b>
<b>6.</b>	<b>Partie Expérimentale</b>	<b>182</b>
6.1	Méthodes et Techniques Opératoires	182
6.2	Synthèse des monomères aryltriazéniques méthacrylés	185
6.3	Synthèse de monomères 2-nitrobenzyliques méthacrylés	196
6.4	Synthèse de poly(ester-aryltriazène)s hyper-ramifiés	205
6.5	Synthèse de prépolymères hyper-ramifiés photosensibles à structure contrôlée cœur/écorce poly(ester-aryltriazène)/poly(BisMPA)	212
6.6	Synthèse de poly(BisMPA) à cœur 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène $\omega$ -méthacrylate, $\omega'$ -4-tertbutylbenzoate	216

<b>6.7</b>	<b>Comportement photochimique des monomères et prépolymères photoclivables</b>	<b>221</b>
<b>6.8</b>	<b>Préparation des formulations de résines non chargées et chargées photosensibles- Photopolymérisation (<math>\lambda_1</math>) et Photodégradation (<math>\lambda_2</math>) des résines</b>	<b>222</b>
<b>6.9</b>	<b>Préparation des échantillons pour une mesure en dureté de Knoop</b>	<b>224</b>
	<b>Abréviations</b>	<b>226</b>
	<b>Annexes</b>	<b>228</b>



---

# Introduction

---

## Introduction

En 40 ans, les composites dentaires se sont imposés comme des matériaux de restauration majeurs en dentisterie grâce à l'amélioration de leurs propriétés mécaniques, de leur mise en œuvre, de leur vieillissement, de leurs qualités esthétiques, et à l'élaboration de nouveaux moyens assurant une bonne adhésion de ces biomatériaux aux tissus dentaires (dentine, émail).

L'essor des composites dentaires fait suite aux travaux de Bowen<sup>1</sup> après qu'il eut introduit un nouveau monomère, le Bis-GMA (diméthacrylate de glycidyle de bisphénol A, fig (0-1)), mélangé à du quartz. La plupart des composites dentaires commerciaux sont aujourd'hui des résines acryliques photopolymérisables inspirées de la formule de Bowen. Ce sont des cas particuliers des résines photopolymérisables par rayonnement UV/EB dont les applications englobent plus généralement les polymères de revêtement (traitement du bois, des matières plastiques, peintures...), les encres d'imprimerie, les adhésifs photopolymérisables... On retrouve dans les composites dentaires 3 éléments majeurs : la résine polymérisable, les charges organo-minérales et l'interface résine-charge.

Comme dans toute formulation photopolymérisable, la résine est un mélange de monomères polyfonctionnels (ou « diluants réactifs ») et de pré-polymères combinés à un photoamorceur capable, sous irradiation actinique, de créer des espèces actives (radicaux libres, acide de Brönsted, base). Ces dernières vont amorcer une réaction de polymérisation en chaîne (radicalaire –cas des biomatériaux dentaires commerciaux-, cationique, anionique). Les résines comportent aussi divers additifs<sup>2</sup> tels que des agents rhéologiques, des stabilisants UV, des pigments, des agents de couplage matrice polymère/charges minérales, des promoteurs d'adhésion. Dans les résines dentaires, les monomères sont majoritairement des dérivés méthacryliques et, en règle générale, la valence moyenne du mélange est très supérieure à 2 ce qui conduit à la formation d'un réseau polymère tridimensionnel à forte densité de réticulation. Parmi les monomères classiquement utilisés dans les formulations dentaires<sup>3,4</sup>, on trouve outre le Bis-GMA, le diméthacrylate éthoxylé de bisphénol A, des diméthacrylates uréthane type UREDMA (adduit du diisocyanate de triméthylhexaméthylène et du méthacrylate du 2-hydroxyéthyle –HEMA-), le diméthacrylate de triéthylèneglycol TEGDMA et un agent de couplage résine-charges, le 3-(méthacryloyloxy)propyltriméthoxysilane, qui est directement condensé sur la surface des charges siliceuses (fig 0-1) :

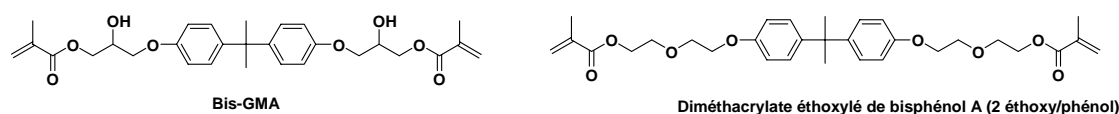


Fig 0-1 : Monomères usuels dans les formulations composites dentaires

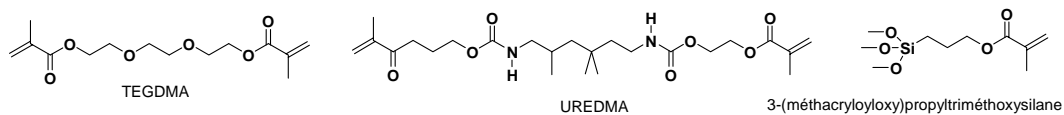


Fig 0-1 (suite) : Monomères usuels dans les formulations composites dentaires

L'addition de charges améliore les propriétés mécaniques et esthétiques (translucidité), la manipulation des résines, réduit le retrait après polymérisation ainsi que les coefficients d'expansion thermique et rend le matériau radio-opaque. Les charges sont généralement des verres, des silices traitées (hydrophobes, fonctionnalisées par des méthacrylates), des silicates de bore, de baryum, de strontium ; des charges de nature et granulométrie différentes (5-40  $\mu\text{m}$  et 7-40 nm) y sont le plus souvent combinées pour optimiser la teneur du composite (jusqu'à 70% en volume).

Les formulations dentaires utilisent un photoamorceur spécifique à l'art dentaire. C'est un système camphorquinone/amine aromatique tertiaire à faible toxicité dont la zone de sensibilité spectrale est centrée autour de 470 nm. Cette zone spectrale a été choisie en raison de radiations moins nocives que les UV, mais une technique dentaire photochimique reste envisageable pour  $\lambda > 300$  nm. Des exemples de formulations peuvent ainsi être trouvés dans différents brevets<sup>5,6,7,8,9</sup>.

Les formulations composites sont déclinées selon de nombreuses variantes suivant les applications cliniques, avec des formulations plus spécifiques pour la reconstitution coronaire et le collage. Une application importante est trouvée en dentisterie adhésive, en particulier pour le collage de « brackets » (ou attaches) lors de la pose d'appareils de correction orthodontique. Dans ce domaine, comme plus généralement dans celui de la fixation ou du scellement de pièces métalliques et/ou céramiques (inlays, facettes) à un tissu dentaire, de nouveaux matériaux sont récemment venus concurrencer les composites conventionnels : les ciments et adhésifs « au verre ionomère » (CVI). Originellement, il s'agit de matériaux obtenus après mélange d'un copolymère porteur de multiples groupes acide carboxylique et d'une poudre composée notamment de verre d'aluminosilicate de calcium fluoré ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ). La réaction de prise en masse est une réaction acide-base, mais ces matériaux n'ont réellement été utilisés qu'après avoir été formulés avec des résines conventionnelles photopolymérisables (exemple : Fuji Ortho LC II, GC Tokyo, Japon) améliorant sensiblement leur tenue mécanique (CVI « hybrides » ou compomères). En outre, ces matériaux présentent un avantage, bien que controversé, en terme de biocompatibilité dans la mesure où ils sont capables de relarguer du fluor dans les couches superficielles de l'émail<sup>10,11</sup>.

Dans le cas des adhésifs composites, il est nécessaire de préparer préalablement la surface dentaire par mordantage acide (type acide phosphorique 37% ou acide polyacrylique 10%) alors que les ciments aux « verres ionomères » peuvent être appliqués sur de l'émail non traité.

Cependant, le mordantage est fréquemment employé dans la pratique y compris pour les CVI modifiés car l'adhérence à l'émail s'en trouve améliorée (la force en traction nécessaire au décollement est supérieure de plus de 50 % après mordantage).

Le principal inconvénient du collage des appareils orthodontiques multi-attaches est l'altération, parfois irréversible<sup>12</sup>, de l'émail dont les causes sont le mordantage et le comportement des colles à la dépose des attaches. La dépose est actuellement effectuée par le biais d'un arrachement mécanique qui provoque à l'interface de rupture des fractures et des arrachements amélaire. De plus, suivant la quantité de matériau adhésif restant, il est nécessaire de polir la surface ce qui entraîne une altération supplémentaire de l'émail. Des études ont montré que la résistance du collage est toujours supérieure pour un collage composite par rapport à un collage CVI hybride ; dans ce dernier cas, bien que le matériau de collage soit plus tendre et que les altérations de l'émail soient globalement moindres, elles ne peuvent cependant être évitées.

Le Groupe ACTEON (Mérignac, 33) commercialise une gamme de produits dentaires de restauration et de collage. Sa stratégie à plus long terme est de développer de nouveaux produits innovants, à même de répondre aux besoins des praticiens (ortho)-dentistes en matière de simplicité du retrait de pièces rapportées aux surface dentaires, notamment par collage.

Dans cette optique tournée vers des applications potentielles larges (y compris des applications extra-dentaires), une collaboration a été entreprise avec le LCOO et le LCPO (Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Université Bordeaux 1), afin de concevoir de nouveaux matériaux composites photoréticulables dont les propriétés mécaniques pourraient être notablement dégradées sous l'action d'un rayon lumineux de longueur d'onde (ou gamme de longueur d'onde)  $\lambda_2$  différente de la longueur d'onde (ou gamme de longueur d'onde)  $\lambda_1$  utilisée pour la photoréticulation de la résine composite liquide ou pâteuse. Dans le cas particulier des attaches orthodontiques le protocole de pose consisterait donc à attacher les « brackets » aux dents à l'aide d'un adhésif composite photopolymérisable sous une irradiation  $\lambda_1$  (~ 470 nm) et à procéder, après correction orthodontique, à la dépose rapide, indolore et sans dommage des attaches sous une irradiation  $\lambda_2$  ( $\neq$  470 nm). Dans ce protocole, la photodégradation serait envisagée dans la « masse » du matériau et non spécifiquement à l'interface adhésif composite-dent en raison des contraintes pratiques que posent le système en conditions réelles.

En raison de la nature clinique de l'acte qui doit éviter des traitements thermiques et l'emploi de solvants ou de traitements acides, le mode d'activation photochimique est séduisant pour



photodégrader le matériau. De plus, l'activation photochimique permet une maîtrise du temps de travail et assure une opération localisée pourvu qu'il soit possible d'irradier convenablement avec une puissance suffisante un matériau à l'aide d'une fibre optique.

Les composites obtenus après photopolymérisation sont des réseaux tridimensionnels où idéalement toutes les chaînes sont liées entre elles par des ponts covalents. De manière à dégrader les propriétés mécaniques de tels réseaux, nous avons imaginé de placer au sein des chaînes du réseau des unités photoclivables dont la structure pourra être scindée en 2 sous irradiation actinique de longueur d'onde  $\lambda_2 \neq \lambda_1$ .

Notre stratégie (schéma 0-1) a consisté à modifier la composition de résines dentaires actuelles en concevant et synthétisant de nouveaux monomères réticulables en présence d'un photoamorçeur ( $\lambda_1$ ) et possédant une unité photoclivable latente, photosensible à  $\lambda_2$ . Cette unité devra être préservée pendant la photoréticulation et être présente au sein des chaînes entre les nœuds de réticulation du réseau formé. Cette unité devra également présenter une photosensibilité ( $\lambda_2$ ) suffisante pour promouvoir efficacement la rupture du maximum de chaînes polymères principales lors de la dépose « photo-assistée » des « brackets ». En effet, si suffisamment de brins polymères sont libérés dans une matrice « appropriée », les propriétés mécaniques et la cohésion du composite pourraient être endommagées et le retrait de l'adhésif de la surface de la dent facilité, sans détérioration des tissus amélaire.

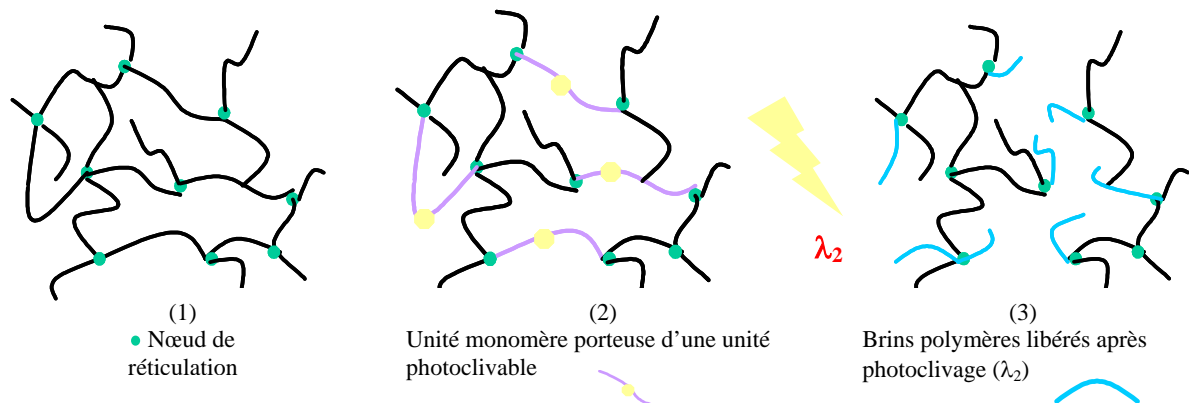


Schéma 0-1: (1) Matrice polymère réticulée (composite dentaire conventionnel); (2) Matrice polymère réticulée comportant des ponts de réticulations photoclivables; (3) Photodépolymérisation de la matrice polymère du composite photosensible

Le mémoire est scindé de la façon suivante :

Notre premier travail a été la recherche puis la sélection des unités photosensibles susceptibles d'assurer une « renversabilité \* » des propriétés mécaniques du composite dentaire, dans une gamme de longueur d'onde convenable. Dans cet objectif, nous avons imaginé et mis au point la synthèse de nouveaux monomères porteurs d'unités photosensibles de type aryltriazéniques et 2-nitrobenzyls copolymérisables avec des monomères commerciaux. Nous décrivons

ensuite comment nous avons abordé la préparation de pré-polymères capables d'assurer différemment cette fonction au sein de réseaux polymères. Au cours de ce mémoire, l'étude du comportement photochimique en solution de ces différents systèmes sera présentée et nous discuterons du comportement de certains de ces systèmes lorsqu'ils sont formulés dans des compositions type adhésif dentaire soumis à une irradiation  $\lambda_2$  après photoréticulation ( $\lambda_1$ ).

*\* Nous précisons que le terme « renversabilité » est un concept que nous introduisons. En 2003, ce terme ne figure dans aucun dictionnaire mais l'emploi du terme « réversible » ne permettait pas de décrire les phénomènes qui sont présentés dans ce mémoire. Nos systèmes passent d'abord d'un état A pour aller à un état B ( $\lambda_1$ ) et sont ensuite transformés en un état C ( $\lambda_2$ ) qui est différent de A et selon un chemin différent celui emprunté pour aller de A à B.*

---

## Références

---

1. R.L. Bowen, Dental filling materials comprising vinyl silane treated fused silica and binder consisting of the reaction product of Bisphenol and glycidyl acrylate, US Patent *US 3,066, 112* (1962)
2. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, J. P. Fouassier, Hanser, 1995
3. P. Dorsch, Composite Filling Materials, Ivoclar-Vivadent Report, N°5, February 1990, Ivoclar AG (FL-9494 Schaan, Liechtenstein)
4. F. Roth, Les Composites, Masson, 1992
5. C. Angeltakis, US Patent *US 6,300,390*, 2001, Kerr Corp.
6. S. Waknine, US Patent *US 4,839,401*, 1989, Jenneric Pentron, Inc.
7. D.E. Waller, R.F. Wong, US Patent *US 5,362,769*, 1994, Ormco Corp.
8. M. Tsunekawa, R. L. Ramirez, US Patent *US 5,112, 880*, 1992, Sankin Kogyo K K Industry Ltd. and Gingi PAK
9. D.W. Jacobs, S.B. Mitra, US Patent *US 5,575,645*, 1996, Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M).
10. P. Lavernhe, C. Lodter, P. Sharrock, G. Grégoire, *Revue d'Orthopédie Dento-Faciale*, 2000, 34, 539-554
11. X. Xu, J. Burgess, *Biomaterials*, 2003, 24, 2451-2461
12. O. Sorel, R. El Alam, F. Chagneau, G. Cathelineau, *Orthod. Fr.*, 2000, 71, 155-163



---

# 1. Rappels Bibliographiques

---

## 1. Rappels Bibliographiques

---

L'objectif que nous avons souhaité atteindre à l'issue de ces 3 années est de trouver les moyens de parvenir à « photoreverser » les propriétés mécaniques de résines ou composites photoréticulés dont les utilisations sont essentiellement tournées vers des applications de surface (ou de revêtement) ou des applications adhésives. A cette fin, nous allons donc concevoir des additifs photosensibles copolymérisables dont le rôle sera de provoquer, en un temps choisi et sous l'action d'un stimulus lumineux, des ruptures de chaînes polymères dans la structure d'une résine composite. Les résines que nous souhaitons développer doivent donc combiner deux sensibilités photochimiques distinctes. D'une part, partant d'une formulation liquide ou pâteuse, une première activation photochimique ( $\lambda_1$ ) va permettre de durcir la formulation en un polymère réticulé. Dans un second temps, une deuxième activation chimique concernant les additifs ( $\lambda_2$ ) ajoutés à la formulation, va « défaire » le réseau et par là même photodégrader ses propriétés mécaniques. Pour des applications dans le domaine dentaire, la première activation photochimique se fera dans le domaine du visible et la seconde activation photochimique concernera l'UV ou le proche UV (proche UV :  $\lambda > 260$  nm). Les moyens que nous allons sélectionner consistent en des unités photosensibles capables de se photoclivrer pour former deux entités sous une irradiation de longueur d'onde  $\lambda_2$ . L'essentiel de ce chapitre sera donc consacré à une revue, non exhaustive, de systèmes photoclivrables répondant à ces critères.

Néanmoins, l'élaboration de matériaux dont les propriétés adhésives peuvent être « réajustées » est une problématique à laquelle quelques réponses ont déjà été apportées si l'on considère la dégradation d'un matériau polymère par la rupture de liaisons covalentes (comme envisagée ici). Cet intérêt pour des systèmes « renversables » s'explique par les nombreuses applications potentielles et par les inconvénients que peuvent présenter, par exemple, les polymères photoréticulables ou thermodurcissables utilisés dans des applications de surface (retraitement et recyclabilité limités). Il existe donc d'autres moyens d'envisager la « renversabilité » ou la « réversibilité » mécanique d'un polymère réticulable/déréticulable que l'activation photochimique mais il n'y a pour ainsi dire aucun exemple photochimique et la littérature fournira bien plus d'exemples où des matériaux polymères, notamment des adhésifs et plus particulièrement des adhésifs photopolymérisés, sont déréticulés par des voies chimique ou thermique. Avant de passer en revue quelques unités photoclivrables, nous allons d'abord présenter rapidement quelques exemples récemment décrits qui illustrent diversement les différentes réponses que l'on pourrait imaginer à cette problématique. Ces exemples sont donnés sans la moindre intention de leur conférer un quelconque caractère général.

### 1.1. Des exemples de matériaux chémo- et thermodéréliculables :

De tels matériaux « intelligents » ont été proposés par Endo *et al.*<sup>3,4</sup>. Il s'agit de polymères linéaires méthacryliques ou de copolymères méthacryliques et styréniques porteurs de substituants bicyclo-orthoesters (BOE). Ces (co)-polymères sont ensuite réticulés par voie cationique selon un mécanisme d'ouverture monocyclique des BOE en présence de  $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$ , mécanisme n'opérant qu'en dessous de  $0^\circ\text{C}$  (fig 1-1). La réticulation obtenue avec des rendements supérieurs à 90% est avérée par l'insolubilité des polymères mais ces matériaux préparés en solution ne conduisent qu'à une augmentation modeste des  $T_g$  ( $T_g$  :  $43\text{-}69^\circ\text{C}$  avant réticulation contre  $51\text{-}78^\circ\text{C}$  après réticulation).

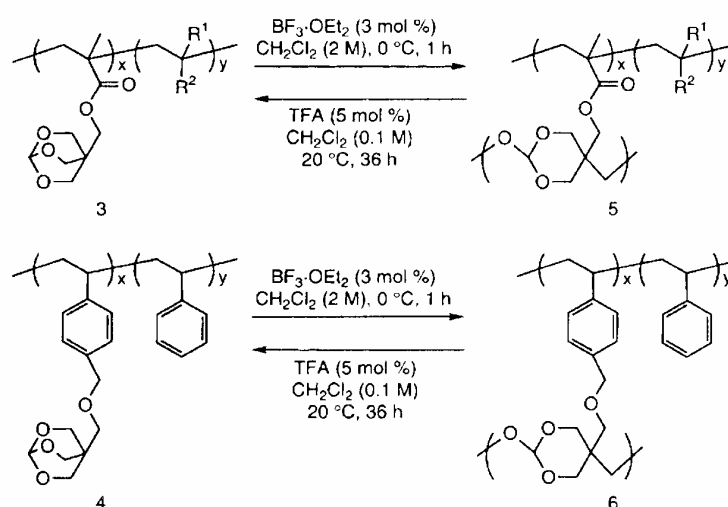


Fig (1-1) : Réticulation sous catalyse  $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$  et déréliculation sous catalyse TFA de copolymères méthacryliques et styréniques porteurs de substituants BOE

La particularité de ces réticulations repose sur une ouverture monocyclique qui garantit une réversibilité du durcissement du matériau; en effet, en présence de TFA dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante, la déréliculation des copolymères conduit quantitativement aux polymères linéaires originaux, de même structure, alors que les homopolymères ne sont quasiment pas déréliculables, probablement en raison d'une plus forte densité d'unités BOE.

Deux systèmes adhésifs photoréticulables dont la structure interne est dégradée ont été récemment décrits. Dans le système de Clarson *et al.*<sup>5,6,7</sup>, la dégradation est essentiellement chimique et met en œuvre le méthacrylate de tétrabutylaminoéthyle – diisocyanate isophorone – poly(oxyde de propylène) 725 – diisocyanate isophorone – méthacrylate de tétrabutylaminoéthyle (t-BAEM-IPDI-PPO<sub>725</sub>-IPDI-t-BAEM) développé par Velankar *et al.*<sup>6</sup>.

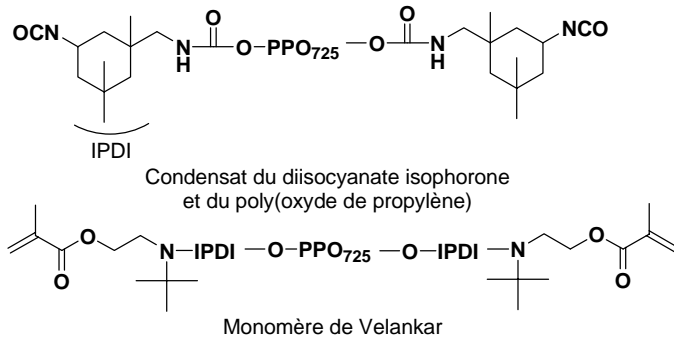


Fig (1-2) : condensat du diisocyanate isophorone et du poly(oxyde de propylène) 725

Fig (1-3) : monomère de Velankar ; réseau formé après photoréticulation et dégradé en présence d'une monobase

Dans une formulation photopolymérisable, ce pré-polymère, dont la structure représentée en figures (1-2) et (1-3) comprend deux liens urée encombrés, joue le rôle d'agent de réticulation. Le désassemblage des chaînes réticulées repose sur la sensibilité des liens urée encombrés à une attaque basique (schéma (1-1)). La présence d'un groupe tert-butyle affaiblit davantage encore le lien urée et le rend sensible à un clivage thermique sous catalyse basique.

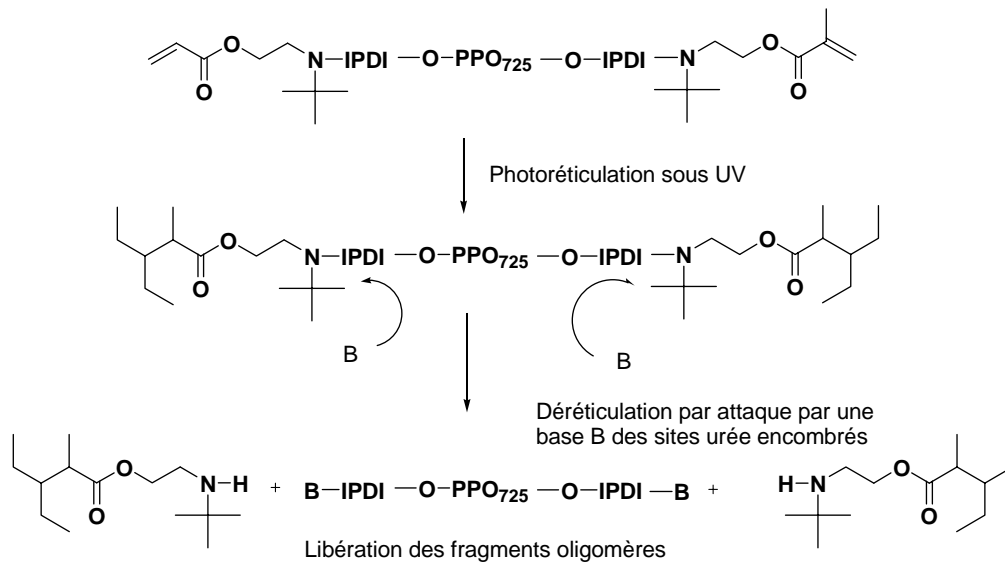


Schéma (1-1) : Mécanisme de photoréticulation sous UV d'un réseau comportant le monomère de Velankar et dégradation chimique des liens urée encombrés par attaque d'une base aboutissant à la libération de fragments oligomères

Néanmoins, l'inconvénient de ce système est qu'il implique le mélange initial de tous les constituants (le monomère de « Velankar » et les autres comonomères photoréticulables plus l'agent de dégradation basique non lié au réseau après photoréticulation et donc relarguable dans le milieu extérieur ; de plus il joue un rôle de plastifiant très important). Clarson *et al.* ont évalué la dégradation de la densité de réticulation des compositions, comprenant une base en quantité stoechiométrique au nombre de sites labiles, après un traitement thermique d'une heure du matériau réticulé et extraction consécutive des produits solubles. Si la faisabilité de cette démarche pour un réseau acrylique a été démontrée, notamment à température modérée en présence d'une base assez forte et peu encombrée (n-dibutylamine), elle nécessite toutefois



une formulation qui s'écarte d'une formulation adhésive conventionnelle. La figure (1-4) montre la variation de densité de réticulation des matériaux en fonction de la base utilisée et de la température appliquée après un traitement thermique d'une heure.

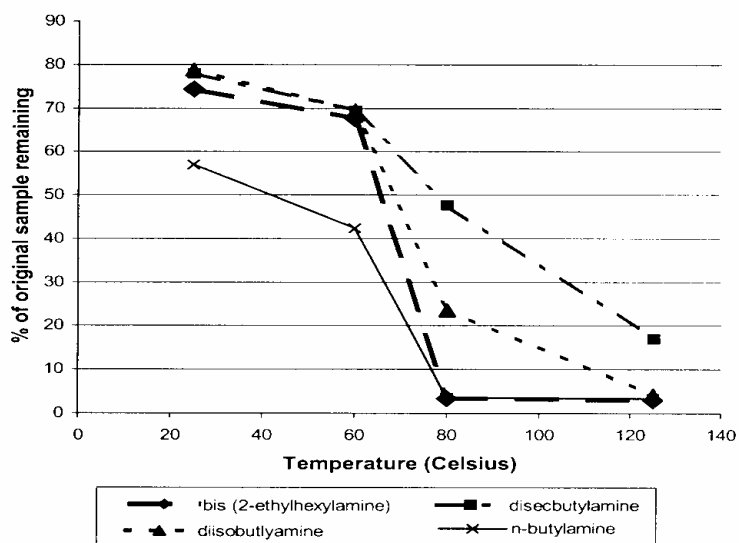


Fig (1-4) : Densité de réticulation en fonction de la température et pour différentes amines mélangées avec le t-BAEM-IPDI-PPO<sub>725</sub>-IPDI-t-BAEM

Dans l'autre système<sup>8,9</sup> (Shirai *et al.*), la dégradation est purement thermique. Il repose sur des agents de réticulation dont la structure contient deux unités réticulables de type époxydes cycloaliphatiques situées entre un ou deux liens de type ester tertiaire thermo-clivables (cf fig (1-5)). L'adhésif est un mélange de poly(vinylphénol) (PVP) et d'un agent de réticulation : les époxydes multifonctionnels réagissent avec les résines phénoliques pour former des réseaux en présence d'un catalyseur acide. L'adhésif a été formulé avec un photogénérateur d'acide, photopolymérisé sous forme de films de 0,5 µm d'épaisseur et enfin soumis à un traitement thermique à une température T constante. Ainsi, un mélange PVP/C1 (20 % mol, agent de réticulation comportant 2 sites thermo-clivables) contenant 5% massique du photogénérateur d'acide sulfonique FITS (fig (1-6)) et photopolymérisé devient insoluble après un traitement thermique de 10 minutes à T = 80°C, la fraction insoluble augmentant avec la température T jusqu'à T = 110°C. En revanche, si le traitement thermique est effectué entre 120 °C et 160°C, il n'y a pas de réticulation et les analyses IR mettent en évidence, dans ces conditions de température, la disparition du lien ester tertiaire alors qu'au-delà de 170°C, la fraction insoluble augmente de nouveau en raison d'une post-estérification des fonctions acide avec des fonctions alcool phénoliques générées après thermo-clivage (cf schéma (1-3)). La gamme de température doit donc être choisie avec soin de sorte que le traitement thermique poursuive et parachève la réticulation alors qu'une température trop élevée, mais toutefois inférieure à une valeur limite, entraîne la rupture thermique des liens ester tertiaire. Cette gamme de température doit être mise à profit dans la phase de thermo-déréticulation de l'adhésif durci. Le mécanisme de réticulation photochimique et thermique proposé par Shirai *et al.* est

représenté dans le schéma (1-2) ci-après et montre l'importance de la photogénération d'acide sulfonique dans la première étape :

Fig (1-5) : Agent de réticulation bis(époxyde)s C1 (thermo-clivable) et C4

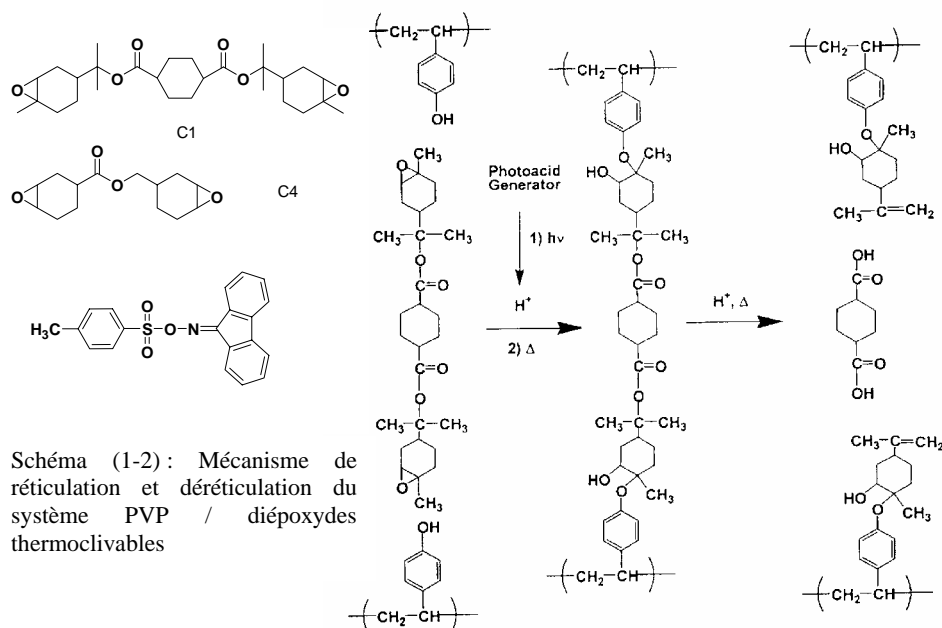
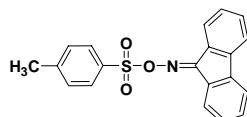
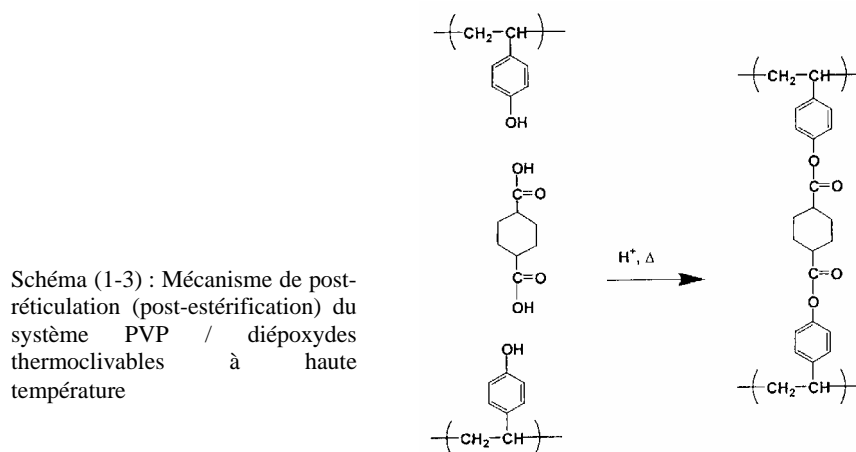


Fig (1-6) : Photogénérateur d'acide FITS (9-Fluorenylidèneimino p-toluenesulfonate)



Le mécanisme proposé pour rendre compte de la post-estérification observée à haute température  $T > \sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  et sous catalyse acide est le suivant :



Ce mécanisme a été validé par analyse du comportement d'une formulation modèle PVP/acide 1,4-cyclohexane dicarboxylique. La réticulation d'une telle formulation n'est observée que si le film a été irradié et que le traitement thermique est effectué à  $T > 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cette composition adhésive a été comparée à un mélange standard PVP-C4 (20% mol) dans les mêmes conditions. Si la réticulation est atteinte dès la photopolymérisation, en revanche aucune déréticulation n'est observée. Au contraire la post-réticulation perdure avec une température  $T$  plus élevée ou pour un traitement thermique de durée croissante.

D'autres paramètres ont été étudiés mais à la lumière de ces quelques résultats, on imagine bien que ce type de système puisse fournir un adhésif photoréticulable et dégradé par voie thermique et dont les propriétés seraient fonction de la composition, de la nature de l'agent de réticulation, de la température et de la durée du traitement thermique ou encore du photoamorceur. Suivant la composition du mélange et la température, les phénomènes de réticulation et de déréliculation pourraient être concomitants et dans ce cas une durée prolongée du traitement thermique pourrait être requise pour atteindre une déréliculation satisfaisante du matériau adhésif lors de son utilisation.

## 1.2. Exemples d'unités photoclivables représentatives :

Afin d'élaborer de nouvelles résines dentaires (résines photopolymérisables adhésives ou résines de restauration) à propriétés mécaniques et/ou adhésives photodégradables en accord avec les besoins du Groupe Actéon, nous avons recherché, parmi les unités photoclivables existantes celles qui présentaient une photoréactivité aussi élevée que possible autour de 300 nm et systématiquement au-dessus de 250 nm. Notre sélection s'est fondée sur ces critères photochimiques mais aussi, autant que possible, sur la facilité d'accès en synthèse. Nous nous contenterons d'un rappel non exhaustif de quelques systèmes importants dont certains ont été étudiés pour la conception de matériaux à propriétés photoajustables.

Une classe importante est celle des composés subissant une photoélimination de type Norrish II que l'on observe pour les cétones ayant un C-H en position  $\gamma^{10}$ . Sous irradiation actinique, ces composés produisent une méthylcétone et un alcène au lieu de radicaux alkyle et acyle comme c'est le cas pour la photocoupeure de type Norrish I des composés carbonylés et plus particulièrement des arylalkylcétones. La photoélimination de ces produits est produite par arrachement de l'hydrogène en  $\gamma$  par le carbonyle, le plus souvent à partir de l'état excité triplet. Ce mécanisme est schématisé dans le schéma (1-4).

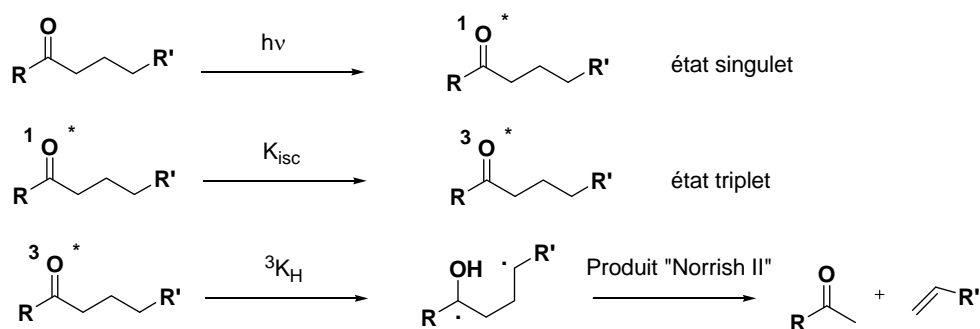


Schéma (1-4) : Mécanisme de Photoélimination de type Norrish II

Dans les matériaux « photorésists » positifs, on trouve un exemple important de photoélimination de type Norrish II avec les poly(phénylvinylcétone)s PVK dont les

propriétés dégradables ont été étudiées par Guillet, Schnabel et Scaiano<sup>11,12,13</sup>. La structure d'un homopolymère PVK est représentée sur la figure (1-7). Sous irradiation UV, les réactions de type Norrish II conduisent à des coupures dans les chaînes principales et à une réduction de la masse molaire.

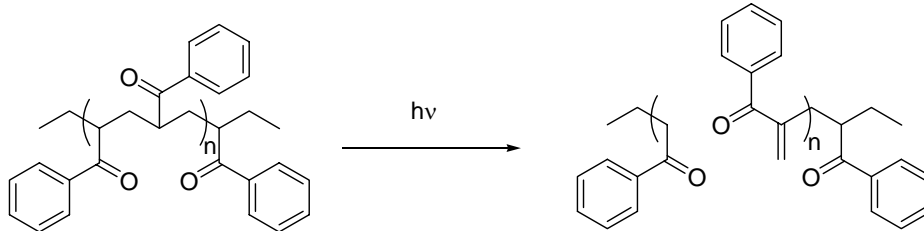


Fig (1-7) : Homopolymère de type PVK (poly(phénylvinylcétone)) et photocoupage de type Norrish II sous irradiation UV

Suyama ou Tsunooka *et al.*<sup>23</sup> ont mesuré la diminution de masse molaire d'un film de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'un homopolymère PVK de  $M_n 1,42 \cdot 10^5$  g/mol après irradiation à 366 nm dans l'air pour des doses énergétiques croissantes comme représenté par les profils GPC en figure (1-8).

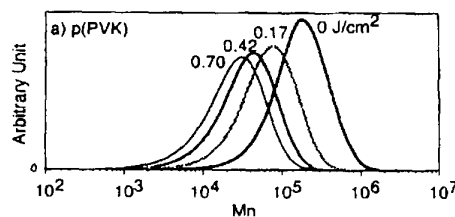


Fig (1-8) : Décroissance des masses molaires d'un homopolymère PVK de  $M_n 1,42 \cdot 10^5$  g/mol pour différentes densité d'énergie à 366 nm

D'autres candidats potentiels pour le projet sont les systèmes photochromes bimoléculaires. Un système photochrome présente 2 formes stables différentes, chacune étant caractérisée par un spectre d'absorption différent et il est possible de passer de l'une à l'autre par des transformations réversibles. Ces transformations sont soit toutes les deux induites par la lumière et s'opèrent dans ce cas à des longueurs d'ondes différentes ( $h\nu$ ,  $h\nu'$ ) soit l'une des transformations est induite par la lumière et l'autre par une activation thermique. Le schéma (1-5) résume ce principe pour un système photochrome bimoléculaire :



La bimolécularité se traduit par un état où le photochrome est un dimère (P) et un second où le photochrome est présent sous forme de deux monomères (A, B). Le passage de l'un à l'autre implique tantôt la formation photo-induite tantôt la coupure photo-induite de liaisons covalentes. Parmi tous les systèmes photochromes répondant à ces critères, nous n'en citerons

que quelques uns (une revue générale a été publiée par Bouas-Laurent *et al.*<sup>14</sup>). Dans ces systèmes, la formation du dimère est issue d'une réaction de photocycloaddition ou photodimérisation suivant que  $A \neq B$  ou  $A = B$ . Parmi les exemples importants de photocycloaddition [2+2] photoréversible, on trouve les dérivés de la thymine qui possèdent un rendement quantique de dimérisation  $\phi_{\text{dim}} \sim 1$  (à 80 K dans éthanol/eau et à concentration infinie). On peut alors réaliser 600 cycles (photodimérisation-photorupture). Si la réaction perd en efficacité à température ambiante, les dérivés de la thymine donnent des dimères très stables thermiquement qui ont pu être appliqués à des systèmes de stockage photoréversible d'information. De même, les thymines ont permis à Grasshoff *et al.*<sup>15,16</sup> de former des polymères photosensibles utilisés comme « photorésists » ((co)-polymères vinyliques ou styréniques porteurs de substituants thymine) positifs et négatifs en raison de la réversibilité de la réaction de dimérisation et présentant une haute résolution et une forte sensibilité. Un autre exemple également appliqué à des matériaux polymères photoréticulables/déréticulables a été décrit par Chen *et al.*<sup>17-19</sup>. Ces derniers ont incorporé dans des chaînes polyéther (fig (1-9)) et polyuréthane des dérivés de la 7-hydroxycoumarine. Dans ces exemples, le chromophore est introduit sous sa forme photodimérisée dans le polymère préparé par polycondensation.

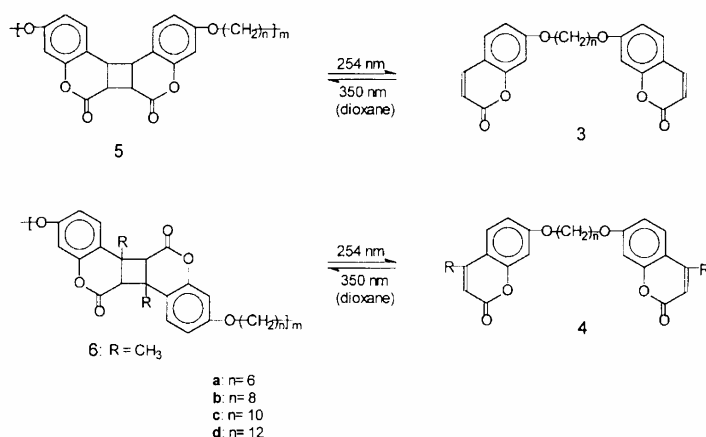


Fig (1-9): Photoclivage à 254 nm et photopolymérisation à 350 nm de polyéthers contenant des dimères de coumarines

Chen *et al.* ont étudié le photoclivage de ces polyéthers sous irradiation à 254 nm et la photopolymérisation ultérieure à 350 nm en solution dans le 1,4-dioxane à une concentration de  $3 \cdot 10^{-5}$  nombre d'unités répétitives/L. A 254 nm, le photoclivage du dimère provoque l'apparition de la bande d'absorption des doubles liaisons des cycles lactones à 320 nm. En suivant l'absorption à 320 nm, Chen *et al.* ont pu suivre la cinétique de plusieurs cycles de photo-dépolymérisation/dépolymérisation (fig (1-10)). Lors de la première irradiation à 254 nm, la photorupture du cyclobutane est très rapide et est suivie par une photodimérisation plus lente. Cependant dès le second cycle, les maximums d'absorption atteints à 320 nm sont inférieurs à ceux du premier cycle, ce probablement en raison de la formation d'isomères plus stables de dimères de la coumarine ; cette tendance se poursuit avec les cycles suivants (fig (1-10)). Les énergies nécessaires à une variation de l'absorbance d'une unité ont été mesurées

et sont respectivement compris entre 1,24-14,9 J/cm<sup>2</sup> et entre 48,3 et 114,9 J/cm<sup>2</sup> indiquant que le photoclivage à 254 nm est plus rapide que la photopolymérisation à 350 nm.

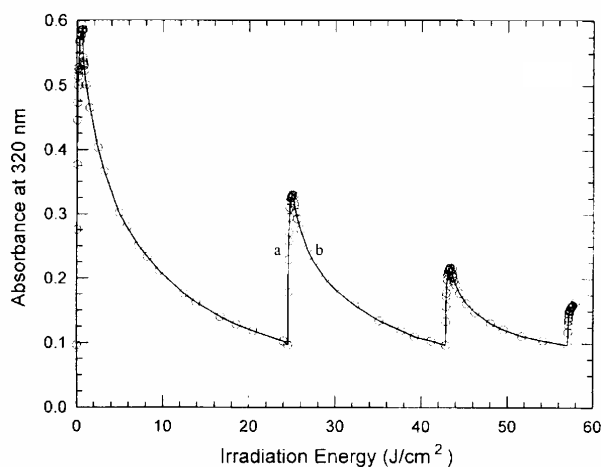


Fig (1-10) : Suivi de l'absorbance à 320 nm de polyéthers contenant des dimères de coumarines lors de cycles photoclivage (254 nm) / photopolymérisation (350 nm)

Une dernière classe de composés photochromes bimoléculaires est celle des dérivés anthracéniques qui subissent aussi une photodimérisation à 350 nm et un photoclivage à 254 nm (fig (1-11)).

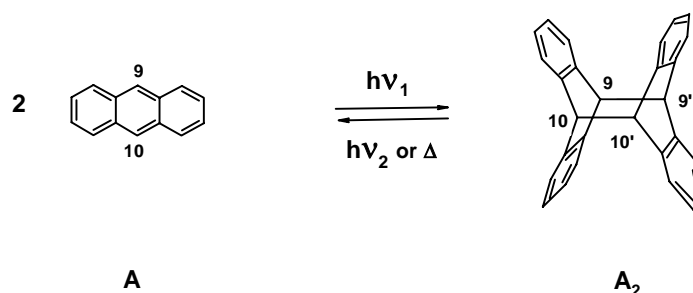


Fig (1-11) : Photo-dimérisation / clivage de l'anthracène

La photodissociation de ces dérivés à  $\lambda < 300$  nm est en compétition avec la dimérisation et conduit à un équilibre photostationnaire peu satisfaisant pour notre application. Certains cas très particuliers ont des rendements quantiques de dissociation appréciables, mais leur utilisation ici n'est pas envisageable pour des raisons de commodité de synthèse. C'est le cas des dimères formés à partir du 9,10-dichloroanthracène où un  $\phi_{\text{clivage}} = 1$  est obtenu à 254 nm dans le cyclohexane ou encore d'hétérocycles tels que les dérivés acridizinium ou des azaanthracènes dont les rendements quantiques de photodissociation sont compris entre 0,67 et 0,83 pour  $\lambda < 320$  nm.

Pour des raisons liées à la synthèse mais également à des gammes de longueurs d'onde de photodissociation difficilement compatibles avec les applications visées, les photochromes bimoléculaires ne peuvent pas être retenus pour la mise en œuvre des matériaux envisagés.

Les « photorésists » positifs appliqués en microlithographie pour la fabrication de circuits imprimés fournissent également des exemples intéressants de photocoupsures. Ces résines, constituées de polymères très insolubles (par exemple en solution aqueuse alcaline), possèdent le plus souvent des groupes acido-labiles soit pendants soit intégrés dans les chaînes principales. Les zones du film photorésist positif irradiées à travers un masque présentent une solubilité accrue et un fort contraste avec les zones non irradiées. La dégradation des groupes acidolysables (tels que des esters tertiaires de butyle ou des carbonates) est un mécanisme acido-catalysé. Ces résines sont dites à amplification chimique en raison du couplage entre l'amorçage photochimique (photogénération d'acide de Brønsted dans la matrice polymère sous irradiation actinique) et la dégradation « classique » des groupes acido-labiles qui s'en suit. Ce principe est illustré en figure (1-12).

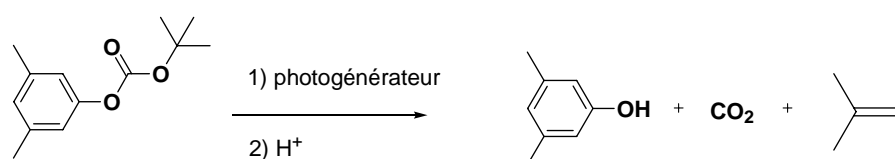


Fig (1-12) : Clivage acido-catalysé d'un carbonate de tert-butyle 3,5-diméthylbenzène

Des exemples de tels photorésists positifs sont donnés dans le brevet<sup>20</sup> US 5,272,042 qui décrit des compositions permettant le photogravure dans le proche UV ou le visible (365, 436, 488 et 514 nm) pour des expositions  $\leq 50$  mJ/cm<sup>2</sup>. L'intérêt de ce brevet concerne les photogénérateurs d'acide employés qui sont des triflates de N-hydroxyamide et N-hydroxyimide (N-(trifluorométhylsulfonyl)phtalimide)), de type triflate aryle comme le 6,7-bis(trifluorosulfonyl) coumarine ou encore le 2,3,4-tris(trifluorométhylsulfonyl)benzophénone. Tous libèrent l'acide triflique dépourvu de tout métal. Le brevet<sup>21</sup> US 5,770,345 complète le précédent en précisant des moyens de photosensibilisation à 248 nm (emploi de thianthènes ou de phénylsulfones, par exemple).

Des photorésists positifs ont également été conçus par l'emploi de photogénérateurs de base tels que des acyloxyimino (AOI). Suyama *et al.*<sup>22,23</sup> ont montré que ces unités, introduites dans des copolymères d'oxime O-acryloyl-acétophénone (AAPO), sont transformées sous irradiation actinique en groupe amino en présence d'un photosensibilisateur et après traitement aqueux. Le mécanisme de photoscission est décrit dans le schéma (1-6).

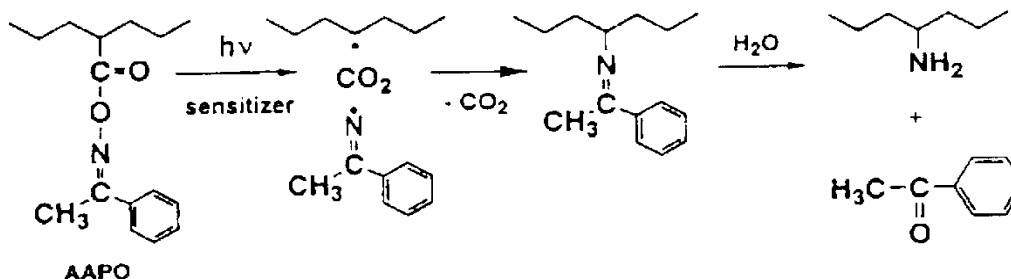
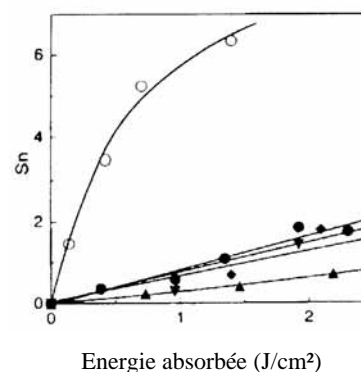


Schéma (1-6) : Photoscission des groupes acyloxyimino (AOI) en présence d'un photosensibilisateur dans des copolymères d'oxime-acryloyl-acétophénone (AAPO)

Suyama *et al.* ont ensuite montré que le rendement quantique de photolyse du groupe AAPO était exalté au sein de copolymères AAPO-PVK. Les homopolymères PVK se dégradent par rupture de type Norrish II, mais lorsqu'ils sont copolymérisés avec les groupes AAPO, la photolyse de ces derniers en amino est photosensibilisée. Des films de ces copolymères ont été irradiés simultanément à 254 et 366 nm et l'observation du nombre de scissions  $S_n$  dans les chaînes principales en fonction de l'énergie appliquée montre que les unités PVK jouent essentiellement un rôle de photosensibilisateur car les scissions sont moins nombreuses que dans les homopolymères PVK (fig (1-13)). La modification majeure concerne certes la polarité des films mais ce type de système permet de disposer de groupes photoclivables qui possèdent un très bon rendement quantique (pour un copolymère p(AAPO(18)-co-PVK,  $\phi_{\text{décomposition}} = 0,72$  à 366 nm). L'application à des systèmes photoréticulables/déréticulables est envisageable mais plus difficilement dans le dentaire car le clivage n'est accompli qu'en présence d'une solution aqueuse.

Fig (1-13) : Relation entre l'énergie absorbée et le nombre de scissions dans les chaînes principales des copolymères p(AAPO(5)-co-PVK) (●), p(AAPO(18)-co-PVK) (◆), p(AAPO(18)-co-PVK)+Benzophénone (composition 9:1 en masse)(▲), p(AAPO(21)-co-Styrène) (▼), (PVK) (○) à 366 nm dans l'air



D'autres systèmes photoclivables sont également connus et utilisés à des fins diverses<sup>24</sup>. C'est le cas des esters de benzoïne ou des esters de phénacyle qui ont été employés comme groupes protecteurs photolabiles. Le mécanisme de décomposition des esters de benzoïne<sup>25</sup> est donné dans la figure (1-14) et celui des esters de phénacyle dans la figure (1-15)<sup>26</sup>.



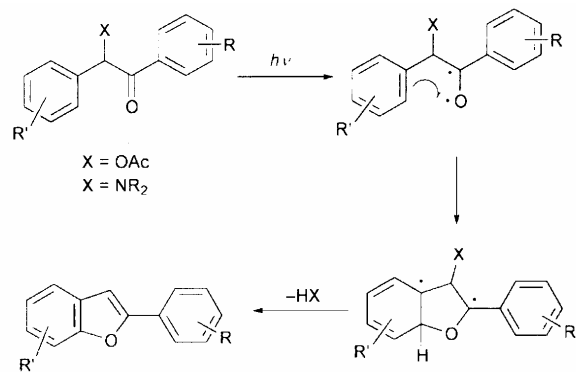


Fig (1-14) : Mécanisme de photoclivage des esters de benzoïne

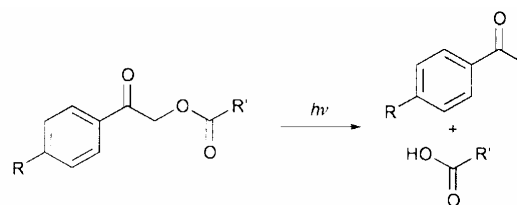


Fig (1-15) : Mécanisme de photoclivage des esters de phénacyle

Dans le cas des esters de benzoïne, les rendements quantiques sont très dépendants de la substitution sur le cycle benzylique (dans le cas de l'acétate de 3',5'-diméthoxybenzoïne, les rendements sont excellents) mais aussi du solvant, leur comportement à l'état solide est peu décrit tout comme pour les esters de phénacyle. Cependant, si ces derniers ont été appliqués par Wang *et al.*<sup>27</sup> en synthèse supportée de peptides acides ils nécessitent une durée de photolyse longue à  $\lambda > 350$  nm. Un autre exemple de groupes photoclivables sensibles au solvant est celui des alcools benzyliques portant 2 groupes méthoxy en méta de la position benzylique<sup>24</sup>. Des modifications structurales ont été apportées par Cameron et Fréchet<sup>28</sup> en introduisant le groupe  $\alpha,\alpha$ -diméthyl-3,5-diméthoxybenzyloxy-carbonyle et conduisent photochimiquement à l' $\alpha$ -méthylstyrène dont la formation est la force motrice de la réaction ; une application en phase solide peut être envisagée.

Nous avons jusqu'ici présenté des systèmes qui, le plus souvent, ont été étudiés et développés dans le but de dégrader par activation thermique, chimique ou photochimique un matériau polymère. Parmi ces systèmes, certains ont recours à des unités photoclivables susceptibles d'être appliquées à des matériaux photopolymérisables tels que des résines dentaires. Pour autant, deux types d'unités photoclivables, respectivement les aryltriazènes et les o-nitrobenzyles, vont être examinées plus en détail car nous les avons retenues pour la réalisation de notre projet compte tenu de leur forte photosensibilité et de la possibilité de concevoir, *a priori*, en peu d'étapes des systèmes répondant aux critères structuraux souhaités.

### 1.3. Unités photoclivables aryltriazènes et dérivées :

#### 1.3.1. Aryltriazènes et diarylpentazadiènes :

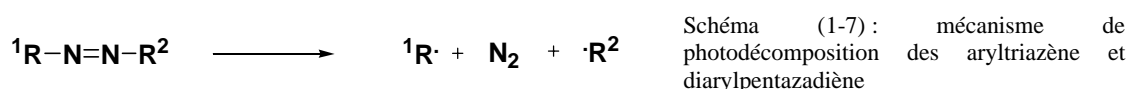
Les propriétés photolabiles des groupes aryltriazène et diarylpentazadiène ont été tout particulièrement étudiées par O. Nuyken. Leurs structures moléculaires sont les suivantes (fig (1-16)):



Fig (1-16) : Structures des unités photoclivables aryltriazène (gauche) et diarylpentazadiène (droite)

Les composés de cette famille<sup>29-36</sup> sont caractérisés par une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  dont l'intensité dépend essentiellement des substituants du cycle aromatique (transition située entre 260 et 330 nm). Sous irradiation actinique, l'état excité conduit à la rupture de la liaison  $-N=N-N-$  avec libération d'une molécule d'azote et disparition progressive de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Comme la plupart des composés azo, les aryltriazènes et diarylpentazadiènes sont des sources de radicaux alkyles et aryles lorsque leur décomposition est induite photo-, thermo- ou électrochimiquement<sup>37,38</sup>. Dans l'étude de la décomposition photochimique des aryltriazènes et de diarylpentazadiènes par spectroscopie EPR, Nuyken et Stasko ont mis en évidence la formation de radicaux correspondant au mécanisme de décomposition synchrone (schéma (1-7)) :



Plus particulièrement, pour les aryltriazènes et diarylpentazadiènes étudiés, suivant les pièges à radicaux utilisés, les radicaux détectés sont résumés en figure (1-17).

Structures Photoclivables	Radicaux détectés par EPR après photodécomposition
	$\cdot R^1$ $\cdot C_6H_4R$
	$\cdot R^1$ où H est un proton issu de l'arrachement au solvant, X un adduit de radicaux issus de la décomposition des diarylpentazadiènes $\cdot C_6H_4R$ $\cdot X(H)$

Fig (1-17) : Radicaux détectés lors de la photodécomposition des aryltriazènes et diarylpentazadiènes

O. Nuyken s'est plus particulièrement intéressé à la photosensibilisation de matériaux polymères et à la photolyse des aryltriazènes à l'état solide pour application en photoablation laser de polymères photosensibles<sup>33</sup>. Récemment, T. Lippert *et al.* ont étudié par MALDI-TOF les fragments issus de la décomposition par ablation laser d'un poly(éthertriazène) à 2 longueurs d'onde différentes (laser excimère 248 nm (KrF) et 308 nm (XeCl))<sup>39,40</sup>. Contrairement aux polymères usuels (PMMA, polyimides...), les polymères dont le squelette inclut des chromophores photosensibles ont des caractéristiques particulières et présentent de nombreux avantages (seuil d'ablation correspondant à des fluences faibles 25-40 mJ.cm<sup>-2</sup>, vitesse de microstructuration très rapide). A fluence comparable, les intensités correspondant à des fragments propres au squelette poly(éther-aryltriazène) sont nettement exaltées lorsque la bande d'absorption caractéristique du triazène est excitée par un laser XeCl comparativement à un laser KrF. L'utilisation du laser XeCl permet d'exploiter au mieux le mécanisme supposé de fragmentation du polymère (schéma (1-8)) :

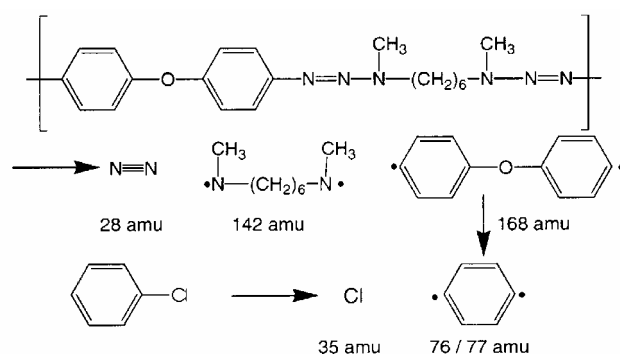


Schéma (1-8) : Structure chimique du poly(éthertriazène) soumis à l'ablation de lasers KrF et XeCl et mécanisme de décomposition du film polymère préparé à partir d'une solution de chlorobenzène

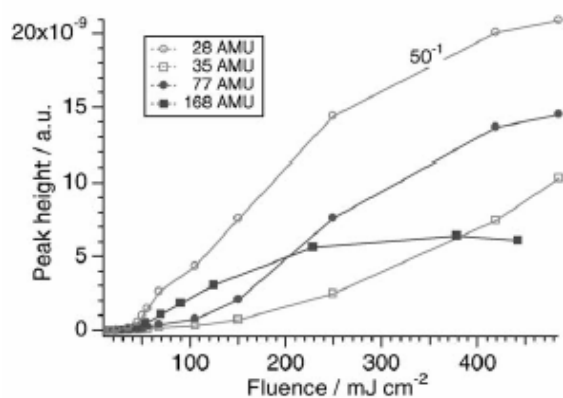


Fig (1-18) : Intensités des pics des fragments détectés en MALDI-TOF après irradiation du film de poly(éthertriazène) avec un laser excimère XeCl

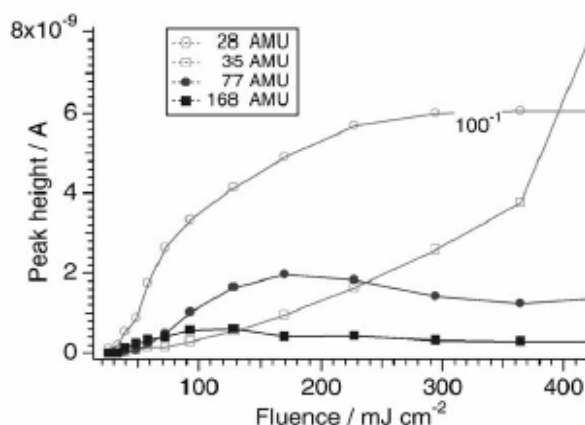


Fig (1-19) : Intensités des pics des fragments détectés en MALDI-TOF après irradiation du film de poly(éthertriazène) avec un laser excimère KrF

Le pic de fragmentation le plus intense correspond dans les deux cas (lasers XeCl et KrF) au départ d'une molécule d'azote (28 amu) et on observe une évolution linéaire avec le laser XeCl pour les faibles fluences (cf fig (1-18) et fig (1-19)).

Pour des fluences plus élevées, l'accélération cinétique serait liée à un mécanisme de dégradation ablatif se substituant à la réaction photochimique initiale (cette dernière démontre néanmoins la sensibilité du polymère triazénique aux faibles fluences).

La photo- et thermo-décomposition des diarylpentazadiènes ont également été étudiées sur quelques exemples en matrice KBr par Nuyken *et al.*<sup>41</sup>. Les modifications observées en spectroscopie IR indiquent que la décomposition thermique conduit aux mêmes produits que la décomposition photochimique ; le mécanisme de dégradation suppose l'excitation de la molécule dans un état supérieur incluant l'une ou l'autre des deux doubles liaisons -N=N- isomérisées *cis*. De tels isomères supposés moins stables retournent alors à l'état initial (exclusivement observé dans le cas thermique) ou se transforment en donnant, via des intermédiaires, des produits de décomposition. La décroissance de l'intensité des vibrations de « stretching » des liaisons -N=N- ( $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ ) associée à la modification des bandes de vibration caractéristiques de la substitution des cycles aromatiques confirme la rupture des enchaînements pentazadiène avec départ de 1 ou 2 molécules d'azote par substrat.

### **1.3.2. Le groupe aryltriazeno en photomicrolithographie :**

Le groupe aryltriazeno a été très sollicité pour la recherche de nouveaux matériaux « photorésists » positifs d'épaisseur caractéristique de 100 à 200  $\mu\text{m}$  car la microstructuration de la surface peut être réalisée par un développement en conditions sèches à l'aide d'un laser excimère pulsé<sup>32,42</sup>. L'intérêt de la présence d'unités photosensibles aryltriazeno dans le squelette de la résine copolymère constitutive du matériau « photorésist » est la diminution du temps requis pour le micro-usinage par laser excimère en accroissant sa photosensibilité, en multipliant la fragmentation des chaînes du polymère « photorésist » et en améliorant les dimensions et la résolution des microstructurations.

#### **1.3.2.1. Photoablation de poly(sulfide-aryltriazène)s par un laser excimère ArF à 193 nm :**

A partir de bis-aryltriazènes fonctionnalisés à leurs extrémités par deux unités styréniques et de divers  $\alpha$ - $\omega$ -dimercaptans, Nuyken *et al.* ont réalisé la synthèse de poly(sulfide-aryltriazène)s par polyaddition radicalaire<sup>32</sup>. Ces composés présentent les structures suivantes données en figure (1-20).

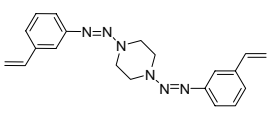
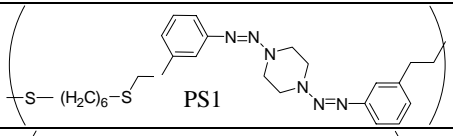
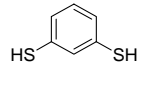
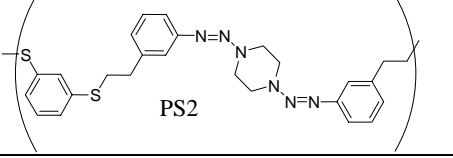
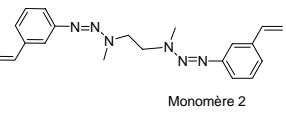
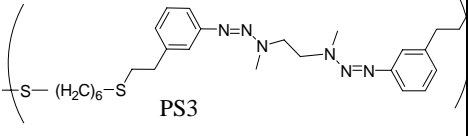
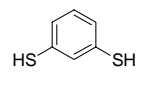
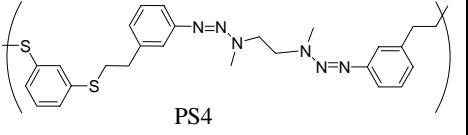
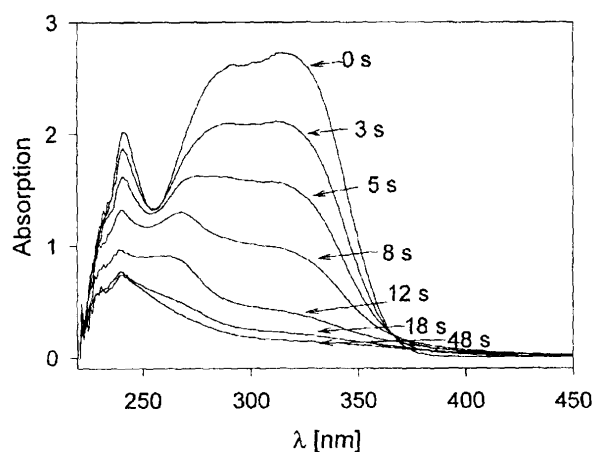
Bis(aryltriazène)	Dimercaptan	Poly(sulfide-aryltriazène)	$M_w$ (g/mol) [ $M_w/M_n$ ]	$T_g$ (°C)
 Monomère 1	SH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -SH	 PS1	<b>10430</b> [8,55]	<b>18</b>
	 HS-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (SH)-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -SH	 PS2	<b>7410</b> [2,82]	<b>39</b>
 Monomère 2	SH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -SH	 PS3	<b>3450</b> [2,05]	<b>-2</b>
	 HS-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (SH)-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -SH	 PS4	<b>5260</b> [2,33]	<b>26</b>

Fig (1-20) : Polysulfides contenant des unités répétitives aryltriazène et Caractéristiques physico-chimiques

La décomposition photolytique (lampe Mercure-Xénon haute pression) de ces polymères dans CHCl<sub>3</sub> a été suivie par spectroscopie UV/Visible. Le comportement observé est caractéristique de ces substrats : disparition complète de la bande d'absorption  $\pi \rightarrow \pi^*$  après 48s d'irradiation (cf fig (1-21)).

Fig (1-21) : Photolyse de PS3 opérée avec une lampe Mercure Haute-Pression (100 mW à 0,95 m) dans CHCl<sub>3</sub>

Les propriétés d'ablation (à  $\lambda_{excitation} = 193$  nm) ont été comparées à celle d'un PMMA ; bien que les matériaux préparés puissent être structurés sans déposition ultérieure de matières et sans rugosité (notamment en raison de la régularité des coupures des chaînes polymères et de la libération de produits gazeux et de faibles masses molaires), la sensibilité de l'ablation, définie comme la profondeur du gravage pour une énergie reçue donnée, est très en faveur du PMMA. Afin d'exploiter au mieux la photosensibilité des chromophores disposés régulièrement dans les chaînes polymères, il est nécessaire d'ajuster la longueur d'onde d'excitation avec les principales zones d'absorption de ces matériaux, situées entre 260 et 370 nm.

### 1.3.2.2. Photolyse et Photoablation de poly(aryltriazène)s dans la zone 300-370 nm :

#### 1.3.2.2.a. Poly(ester-aryltriazène)s et Polyesters contenant des unités aryltriazène et cinnamylidène malonyle :

Dans le but de disposer de matériaux possédant les propriétés requises pour un « photorésist » négatif à ablation laser, d'autres structures polymères ont été mises en œuvre par Nuyken *et al.* Ainsi, une série de poly(estertriazène)s<sup>43</sup> a été obtenue par polycondensation (fig (1-22)) :

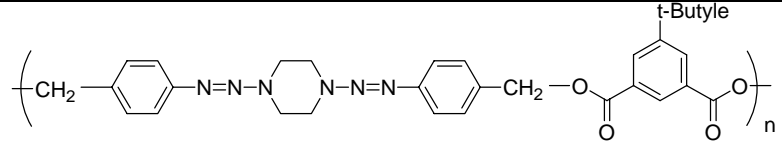
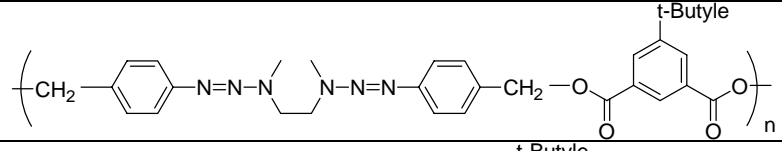
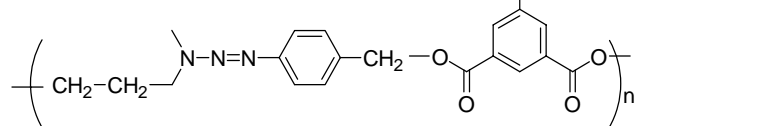
Structure	$M_n$ [ $M_w/M_n$ ]	$T_g$ (°C)	Réf
	<b>24600</b> [1,93]	<b>142</b>	<b>PE1a</b>
	<b>8600</b> [2,18]	<b>89</b>	<b>PE1b</b>
	<b>10100</b> [2,65]	<b>93</b>	

Fig (1-22) : Poly(estertriazène)s obtenus par polycondensation de monomères diols contenant les unités aryltriazènes préformées avec des dichlorures d'acide

La photolyse de ces matériaux a été suivie par spectroscopie UV/Vis et chromatographie d'exclusion stérique (cf fig (1-23) et fig (1-24))<sup>46</sup>. Cette dernière met en évidence, pour une irradiation continue, une chute brutale de la masse molaire moyenne de 7700 à 600 g/mol.

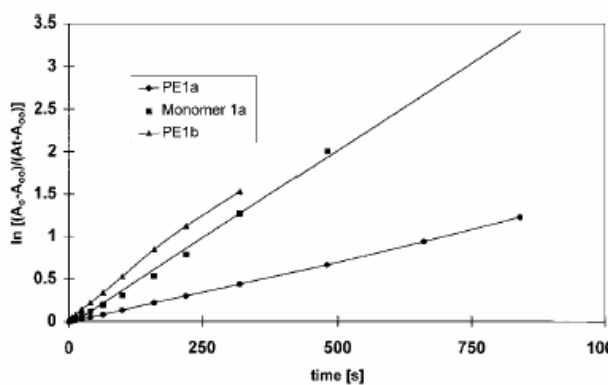


Fig (1-23) : Vitesse de décomposition obtenues par analyse au 1<sup>er</sup> ordre des photolyses de PE1a et PE1b suivies par spectroscopie UV/Vis ( $A_0$  : absorbance avant photolyse,  $A_t$  : Absorbance au temps d'irradiation  $t$ ,  $A_\infty$  : absorbance résultante après photolyse complète)

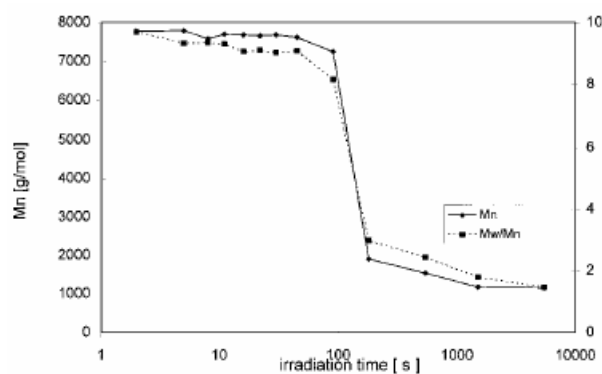


Fig (1-24) : Dégradation photolytique des chaînes du polymère PE1a suivie par SEC. Une chute brutale de la masse molaire est observée à 50 s

Parmi les propriétés recherchées, les stabilités mécanique, thermique et chimique sont essentielles pour une bonne mise en oeuvre des matériaux en microphotolithographie. Nuyken *et al.*<sup>44,47</sup> ont ainsi développé des matériaux combinant à la fois les propriétés de « photorésists » négatifs et positifs ; c'est une approche semblable à la nôtre dans la mesure où les deux étapes lithographiques successives sont réalisées grâce à la présence de deux chromophores dans le polymère « résist » et dont les domaines d'absorption UV/Vis sont suffisamment différents. La chaîne polymère principale est régulièrement formée d'unités photolabiles aryltriazène et est porteuse de substituants photoréticulables type acide malonique cinnamylidène dont la photodimérisation par cycloaddition [2+2] est connue. Les structures suivantes ont été obtenues (fig (1-25)):

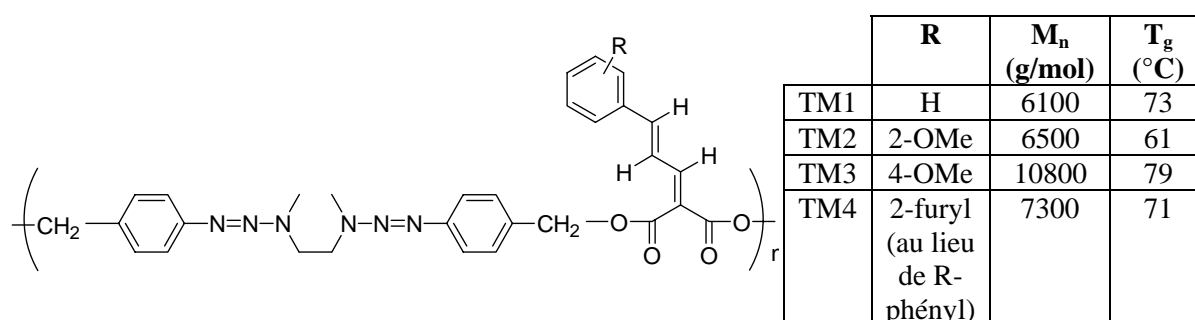


Fig (1-25) : Poly(estertriazène)s porteurs de substituants acide malonique cinnamylidène photoréticulables par photocycloaddition [2+2] pour  $\lambda > 395$  nm

Les réactions de photoréticulation et de photolyse de ces polymères ont pu être réalisées à l'état solide à partir de films des polymères. Ces films ont été déposés sur la surface externe d'une cuve en quartz pour les études UV et sur l'un des côtés d'un support de silicium pour les études IR. Dans ces conditions, lorsque les films sont sélectivement irradiés à  $\lambda > 395$  nm, la disparition complète de la bande d'absorption centrée à 360 nm (cas du polymère TM4) du chromophore photodimérisable est observée sans altération de la bande caractéristique du groupe triazène conjointement avec la disparition de la bande de vibration de la double liaison C=C du groupe cinnamylidène malonique. Ceci constitue la preuve de la photoréticulation des films polymères qui est par ailleurs confirmée par l'insolubilité des matériaux et l'absence de transition vitreuse. Lorsque l'irradiation implique, dans un second temps, tout le spectre d'émission d'une lampe mercure haute pression, la disparition de la bande d'absorption des triazènes est observée avec pour conséquence la fragmentation des polyesters réticulés. Les « bonnes » propriétés thermomécaniques du matériau après photodimérisation sont cruciales pour une application en « photorésist » dual positif/négatif.

### 1.3.2.2.b. Photoablation des Poly(ester-aryltriazène)s et Polyesters contenant des unités aryltriazène et cinnamylidène malonyle :

Le comportement ablation laser à 308 nm à l'aide d'un laser excimère XeCl de ces matériaux et d'autres dont les structures sont représentées en figure (1-26) a été étudié<sup>45,46,47</sup> et comme nous l'avons brièvement signalé, la principale différence des polymères contenant des unités répétitives triazène par rapport aux polymères classiques apparaît aux faibles fluences de laser (les fluences sont considérées faibles entre 10 et 400 mJ.cm<sup>-2</sup>).

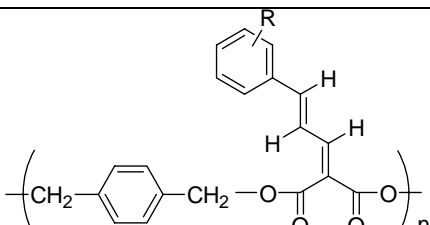
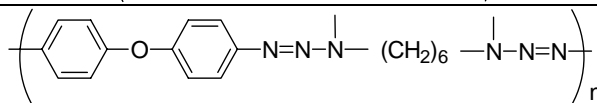
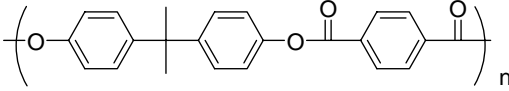
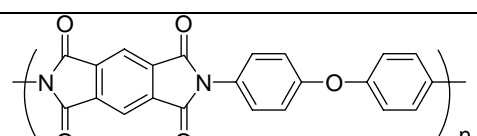
Structure	Réf	M <sub>n</sub> (g/mol)	T <sub>g</sub> (°C)
	MP1 : R = H	4100	64
	MP2 : R = OCH <sub>3</sub>	3800	58
	TP		73
	PE (APE 100 de Bayer AG)	-	-
	PI (Kapton de Goodfellow)	-	-

Fig (1-26) : Autres structures polymères étudiées par ablation laser à 308 nm (laser excimère XeCl)

Aux fluences > 500 mJ.cm<sup>-2</sup>, les polymères triazéniques, les polyesters et le polyimide ont des vitesses d'ablation très voisines. En revanche, l'ablation des polymères triazéniques n'entraîne pas de dépôts de débris de carbone autour de la zone d'ablation. Une explication fait intervenir le taux important de fragments gazeux dans le plasma créé, dont le produit majeur est le composé inerte N<sub>2</sub> qui joue le rôle de gaz vecteur en entraînant les autres fragments en dehors de la surface et en évitant ainsi la recombinaison des fragments.

Aux faibles fluences, les polymères triazéniques ont la vitesse d'ablation la plus élevée, les études en spectroscopie de masse confirment encore un taux très supérieur de produits gazeux pour les polymères triazéniques (facteur 10 par rapport aux autres types de polymères). Ces observations sont d'autant plus pertinentes que tous les polymères étudiés sont caractérisés



par des paramètres similaires (coefficients d'absorption linéaires  $\alpha_{lin}$  et d'absorption efficace  $\alpha_{eff}$ ). La différence de structures chimiques est le facteur fondamental qui explique une meilleure photoablation des polymères triazéniques pour lesquels les effets thermiques sont négligeables à 308 nm, contrairement aux polyimides siège d'un mécanisme photothermique. Enfin, les poly(ester-aryltriazène)s réticulés par photodimérisation ont une activité de photoablation plus faible en raison d'une plus grande stabilité thermique. Une comparaison globale de la sensibilité à l'ablation de ces polymères est donnée dans les figures (1-27) et (1-28).

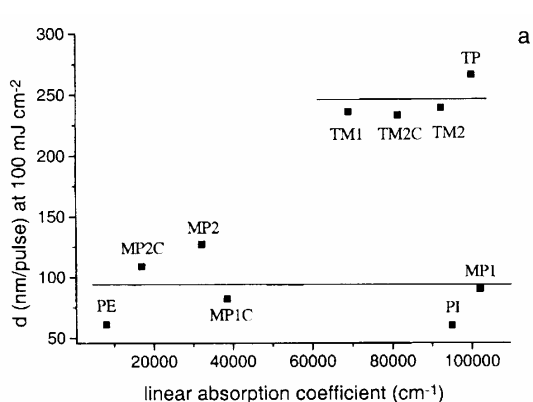


Fig (1-27) : Influence des coefficients d'absorption des matériaux polymères étudiés, à la longueur d'onde du laser, sur la vitesse de gravage (ablation) – La lettre « C » désigne les polymères réticulés

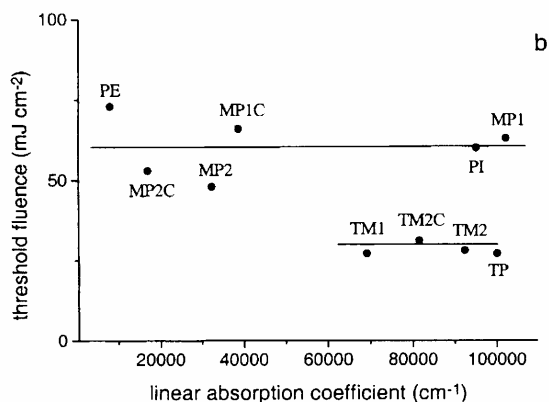


Fig (1-28) : Influence des coefficients d'absorption des matériaux polymères étudiés, à la longueur d'onde du laser, sur la valeur seuil de fluence (seuil d'ablation) – La lettre « C » désigne les polymères réticulés

Dans le cas du polymère PE1a, le comportement en ablation est plus spécifique avec un  $\alpha_{eff}$  de  $1.4 \mu\text{m}^{-1}$  et une valeur seuil de fluence de  $330 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  alors que dans des conditions semblables celle d'un polyimide KAPTON est très inférieure ( $170 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) avec un  $\alpha_{eff}$  de  $3.01 \mu\text{m}^{-1}$  <sup>46</sup>. Cependant, de telles valeurs ont également pour conséquence une profondeur d'ablation toujours plus élevée pour PE1a et peuvent s'expliquer aussi par une photosensibilité diminuée de cette structure polymère à chaîne ouverte et flexible où des phénomènes de relaxation peuvent intervenir après l'interaction photochimique. Les ablations comparées de PE1a et PS2 à 193 nm montrent également l'influence de la structure des polycondensats (polysulfide *versus* polyester). Ainsi, les polyesters sont structurés à des vitesses d'ablation supérieures à celles des polysulfides ( $0,25 \mu\text{m}/\text{pulse}$  contre  $0,2 \mu\text{m}/\text{pulse}$  à une fluence de  $2 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) mais cela ne préjuge en rien du comportement à 308 nm car, à 193 nm, d'autres gaz vecteurs que l'azote sont éjectés tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone.

### 1.3.3. Autres structures aryldiazo photoclivables :

D'autres groupes fonctionnels dérivés des composés azo ont permis de réaliser des matériaux polymère photosensibles, c'est notamment le cas des arylazophosphonates et arylazosulfonates<sup>42,48-51</sup> que nous décrivons ci-après à titre d'exemples.

Nuyken *et al.* ont réalisé la synthèse de diverses structures polyuréthane et polyester contenant des unités répétitives de type arylazophosphonate. Ces polymères présentent des caractéristiques semblables aux poly(aryltriazène)s en spectroscopie UV/Vis (maximum d'absorption compris entre 303 et 356 nm) mais ont des caractéristiques d'ablation supérieures. Des exemples de ces polymères contenant des chromophores arylazophosphonates sont rassemblées ci-après en figure (1-29):

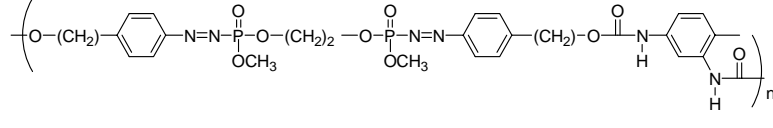
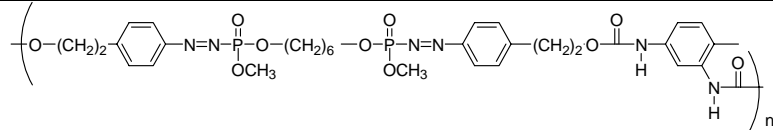
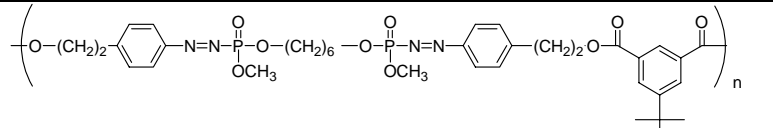
Polymères	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Tg (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	F <sub>0</sub> (mJ.cm <sup>-2</sup> )
	3700	53	298	170
	5510	56	306	90
	21710	47	305	65

Fig (1-29) : Polyuréthanes contenant des unités photoclivables de type arylazophosphonate et Caractérisations physico-chimiques

Les valeurs seuil de fluence sont faibles, même en comparaison avec des poly(arylazophosphonate)s (F<sub>0</sub> ~ 790 mJ.cm<sup>-2</sup>) obtenus par polycondensation directe où les unités arylazophosphonates sont formées en même temps que le squelette polymère par couplage N-P (couplage entre un sel de diazonium bifonctionnel et un diester phosphorique bifonctionnel). Cette faible valeur serait liée à une diminution de la densité linéaire en chromophores par insertion de co-monomères transparents à longueur d'onde d'émission d'un laser excimère XeCl (308 nm). Hormis une tendance à l'écoulement (faibles T<sub>g</sub>), ces matériaux sont parfaitement structurés avec une résolution inférieure au micron.

### 1.3.4. Polymères photo- et thermolabiles contenant des unités aryltriazène à structures hyper-ramifiées :

Récemment, d'autres édifices polymères polyester contenant également des unités répétitives aryltriazène ont été synthétisés par B. Voit *et al.*<sup>52,53</sup> : ils présentent une structure hyper-ramifiée résultant de la polycondensation de monomères AB<sub>2</sub> aryltriazéniques. L'objectif recherché est de disposer de matériaux combinant à la fois les propriétés propres à une structure « contrôlée » de forme « globulaire » et les propriétés de brins polymères photo- et thermolabiles. Ces propriétés peuvent apporter un gain significatif en termes de « contraste » lorsque ces matériaux sont dispersés dans une matrice présentant des propriétés contraires comme, par exemple, une excellente stabilité thermique, photochimique ou chimique. Ainsi, Voit *et al.* ont préparé des poly(ester-aryltriazène)s hyper-ramifiés dont les structures simplifiées (motifs répétitifs linéaires) sont représentées dans la figure (1-30) :

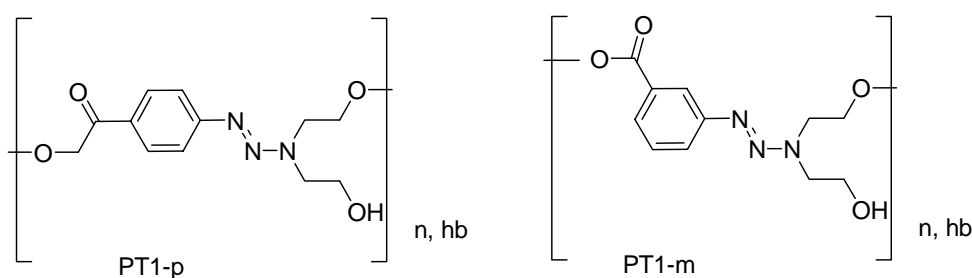


Fig (1-30) : Poly(esteraryltriazène)s à structure hyper-ramifiée synthétisés à partir de monomères possédant des modes de substitution du cycle aromatique en para ou en méta

Des objets nanoporeux<sup>53</sup> ont ainsi pu être préparés en vue d'obtenir des matériaux à faible constante diélectrique pour une application, par exemple, en microélectronique comme intercouche diélectrique. Ces matériaux sont caractérisés par des nanopores régulièrement répartis au sein d'une matrice polymère stable, comme celle issue de la réticulation thermique du précurseur polymère DVS-BCB (produit commercial de Dow Chemicals). Des films de DVS-BCB incorporant 16% en masse du polymère PT1-p silylé, ayant une épaisseur de 0,5 à 2,5  $\mu\text{m}$ , ont été préparés dans un protocole où la réticulation thermique est concomitante à la dégradation thermique de PT1-p silylé. Les premières expériences ont démontré une chute de 20% de la constante diélectrique  $\epsilon$  : elle varie de 2,7 à 2,2 entre le DVS-BCB réticulé pur et le mélange traité thermiquement ( $\epsilon < 2,5$  est un critère fondamental pour la diminution de la taille des composants électroniques). Le caractère thermolabile des polymères hyper-ramifiés poly(estertriazène) est donc confirmé en phase solide au sein d'une matrice thermiquement stable.

### 1.3.5. Le groupe aryltriazène comme amorceur de polymérisation radicalaire :

Compte-tenu de la nature radicalaire du mécanisme de photo-/thermodécomposition des aryltriazènes, ces derniers peuvent être utilisés pour amorcer une polymérisation radicalaire. Un tel usage a été décrit par A. Lau *et al.*<sup>54</sup> et Brosky *et al.*<sup>55</sup>. Plus récemment, Nuyken *et al.* ont proposé des composés organosilicone porteurs d'un groupe aryltriazène via au moins une liaison Si-C<sup>56</sup>. Ces « macroamorceurs » radicalaires permettent d'amorcer des homopolymérisations ou des copolymérisations à bloc (en masse ou en solution), des copolymérisations par greffage (« graft copolymerization ») de monomères éthyléniques, styréniques, acryliques ou la réticulation de composés organosilicones possédant des groupes insaturés éthyléniques. Dans le cas du greffage sur le macroamorceur organosilicone, le greffage est déclenché soit par gradient thermique soit par irradiation UV tout comme la réticulation en masse de composés organosilicones mélangés éventuellement à d'autres composés insaturés. Un tel macroamorceur est par exemple obtenu à partir d'un polydiméthylsiloxane fonctionnalisé par des groupes N-cyclohexylaminopropyle et d'un sel de diazonium. Le macroamorceur obtenu peut ensuite être mélangé avec du polybutadiène, chauffé à température modérée (50°C) pendant un temps court avant d'être vulcanisé à 150°C pour former un caoutchouc siliconé dont les propriétés de mélange avec un silicone sont améliorées.

### 1.3.6. Le groupe aryltriazène comme groupe protecteur en synthèse organique et synthèse organique supportée :

Le caractère labile des aryltriazènes a été mis à profit en synthèse organique par S. Bräse *et al.* ainsi que D. Enders. Ces unités trouvent de multiples applications comme groupe protecteur ou comme lien labile en synthèse supportée.

La décomposition chimique des triazènes en anilines ou en amines correspondantes est connue<sup>57</sup> et facile à mettre en oeuvre<sup>58,59</sup>. Dans ces conditions, les triazènes s'avèrent des groupes protecteurs d'anilines pertinents car ils sont stables vis-à-vis de divers réactifs et conditions expérimentales tels que par exemple la métallation<sup>60</sup> (avec sec- ou tert-BuLi), les oxydants à base de chrome, LiAlH<sub>4</sub>, les amidures de lithium ou encore les bases fortes (solution KOH à ébullition). Lazny *et al.* ainsi que Rich *et al.* ont démontré l'intérêt des triazènes comme groupe protecteur d'amines non aromatiques<sup>61-63</sup>. Une fois la protection effectuée, il est possible d'apporter les modifications structurales souhaitées puis de régénérer avec de bons rendements l'amine par traitement acide. Ceci est illustré par l'exemple suivant donné en figure (1-31) impliquant la protection de la nortropinone.

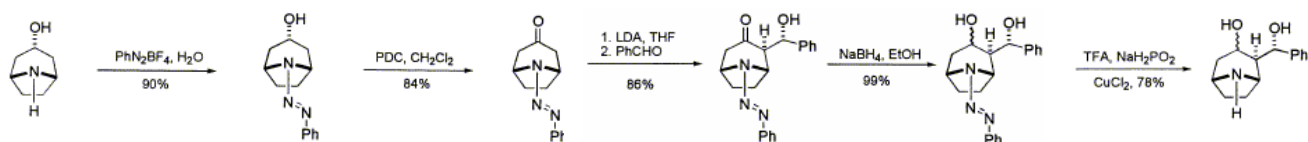


Fig (1-31) : Protection de la nortropine par un groupe acido-labile aryltriazène et déprotection en présence de TFA/NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>

Les conditions de clivage peuvent aller d'un alliage Ni-Al en solution alcaline méthanolique<sup>58</sup> à un acide de Brønsted pour régénérer l'amine aromatique ou l'amine aliphatique et le sel de diazonium. Les cinétiques peuvent être accélérées en présence d'un agent réducteur du diazonium (alcool, acide hypophosphorique, trichlorosilane) dans des conditions expérimentales du type TFA ou HCl/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou EtOH, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>/TFA/CuCl<sub>2</sub> dans EtOH.

Bräse *et al.*<sup>64-66</sup> ont utilisé les triazènes pour protéger divers amines et amides en synthèses supportées. Ce domaine connaît l'un des essors les plus importants de la chimie car il permet le recours aux méthodes combinatoires qui génèrent rapidement des banques de molécules. A partir de sels de diazonium fixés sur un support de type résine de Merrifield, de multiples amines primaires sont protégées en triazènes 1,3-disubstitués. Ces triazènes supportés peuvent ensuite être traités par des chlorures d'acyles et les structures obtenues (diazényl-amides) constituent des « *backbone amide linkers* » (BAL, le lien au support est réalisé via la liaison N-H de l'amide terminal). Après clivage en conditions acides (5% TFA dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), plusieurs amides monosubstitués sont récupérés purs. Le protocole est illustré dans la figure (1-32) :

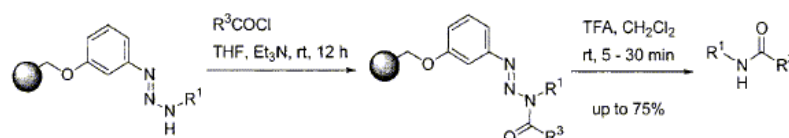


Fig (1-32) : Application du « backbone amide linker » triazénique à la synthèse supportée d'amides

De manière analogue, l'acylation des triazènes 1,3-disubstitués en présence d'isocyanates puis le clivage (10% TMSCl dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) conduit à une banque d'urées disubstituées illustrée en figure (1-33) :

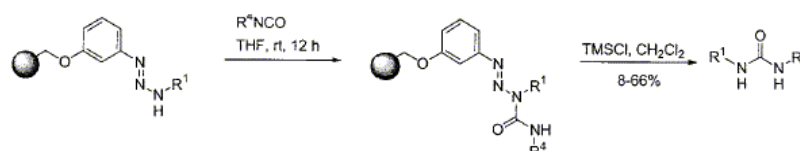
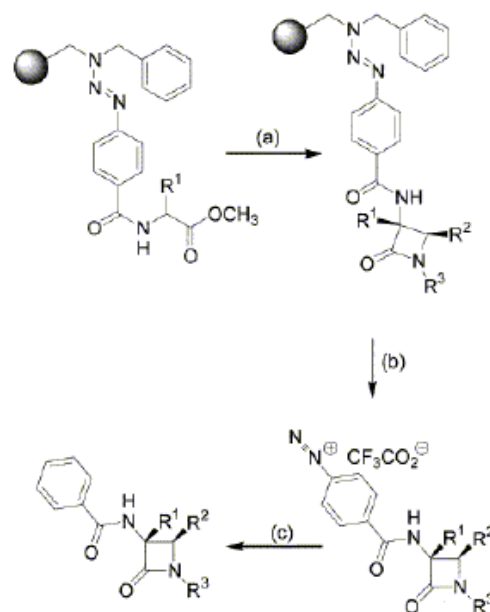


Fig (1-33) : Application de triazènes supportés à la synthèse d'urées disubstituées

D'autres exemples d'application des triazènes en synthèse supportée ont été donnés par Enders *et al.* pour la synthèse de principes actifs (dérivés de  $\beta$ -lactames monocycliques synthétisés à partir d'esters énoles immobilisés via un lien triazène sur une résine type Merrifield modifiée)<sup>67,68,69</sup> (cf fig (1-34)). La régénération du cycle aromatique substitué de façon appropriée et contrôlée lors du clivage acide du support y est démontrée (le solvant utilisé pour le clivage doit permettre une transformation propre du sel de diazonium généré en conditions acides sans formation de sous produit, par exemple l'usage du méthanol ne peut être systématique).

Fig (1-34) : Synthèse de 1,4-bisaryl  $\beta$ -lactames

Réactifs et conditions : (a) (1) LiHMDS (2,2 éq), THF, - 78°C, 1,5 h. (2)  $R^2CH=NR^3$  (3 éq), THF, - 78°C à température ambiante, 23 h. (3)  $H_2O$ . (b) (1) TFA dans  $CH_2Cl_2$ . (c) THF/DMF (5:2), 60°C, 15 min.



Le clivage de résines triazéniques obtenues par couplage entre une résine type diazonium (issue d'une résine de Merrifield) et une amine aliphatique primaire avec  $TMSCl$  (10% dans  $CH_2Cl_2$ ) se traduit par la formation de chlorures d'alkyles de pureté > 90 % et par la régénération de la résine type Merrifield modifiée (aniline substituée). Selon une variante de la méthode, il est possible de synthétiser des sulfonates d'alkyles<sup>70</sup>.

On peut enfin signaler l'application des liens triazènes en synthèse supportée d'oligomères pour élaborer des matériaux<sup>71,72</sup> tels que des oligomères phénylacétylènes à séquences et longueurs spécifiques. Ils sont obtenus avec de meilleurs rendements et des protocoles simplifiés par rapport aux synthèses en solution (le clivage s'effectue ici en présence d'iodométhane produisant un iodure d'aryle).

De même, le clivage acide des aryltriazènes a des applications industrielles dans des compositions photosensibles comme promoteur de couleur<sup>73</sup>. Ces aryltriazènes sont mélangés dans une composition photosensible déposée sur un support et contenant des sels d'argent, un agent réducteur, un produit réticulable. Ils sont employés dans un procédé où une partie de la composition est exposée à la lumière (formation d'une image latente par les sels d'argent), puis est réticulée après développement dans la zone où l'image latente a été formée. La composition est alors pressée sur un matériau « récepteur » de l'image, contenant notamment un développeur de type acide et un agent de couplage pour transférer les triazènes non-fixés et les

faire réagir avec le développeur et l'agent de couplage ce qui génère une image colorée. Dans ce procédé, les développeurs acides sont typiquement des résines phénol/formaldéhydes ou des sels d'acide salicyclique alors que les agents de couplage possèdent une structure permettant la formation d'un colorant azoïque après clivage acide du triazène et sont par exemple des dérivés du phénol, du naphthol, du pyrazole ou encore des composés possédant un méthylène activé.

#### 1.4. Le groupe o-nitrobenzyle :

Le groupe o-nitrobenzyle est probablement le groupe protecteur photolabile le plus utilisé depuis la publication des propriétés photochimiques du 6-nitrovératroyloxycarbonyl (NVOC) par Woodward *et al.*<sup>74</sup> en 1970. Les dérivés de l'alcool o-nitrobenzylique sont classiquement des esters, des amides, des carbonates ou des carbamates. La photocoupure, qui libère deux fragments après excitation du chromophore, est le résultat d'un photoréarrangement de l'o-nitrobenzyle en o-nitrosobenzaldéhyde. Le mécanisme proposé par Woodward repose sur un intermédiaire acétal généré après arrachement d'un hydrogène benzylique par le groupe nitro, suivi d'un réarrangement intramoléculaire rapide en nitrosobenzaldéhyde et de la libération du fragment protégé (cf schéma (1-9)).

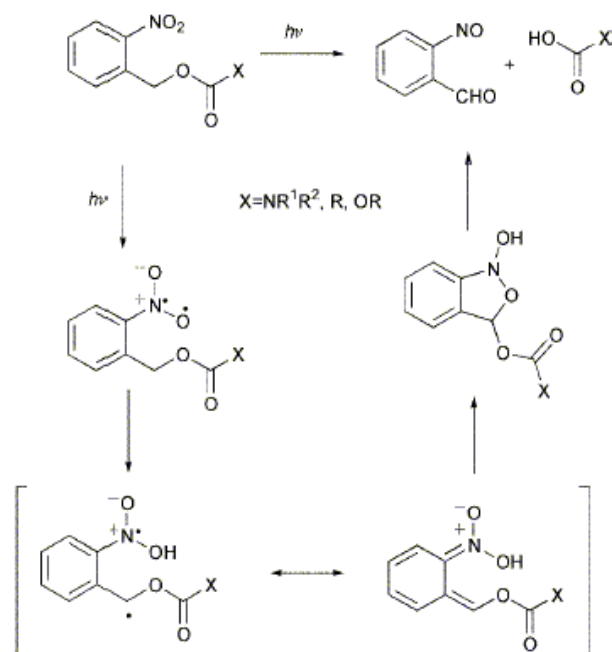


Schéma (1-9) : Mécanisme de photolyse des dérivés de l'alcool o-nitrobenzylique proposé par Woodward

### 1.4.1. Efficacité de photolyse du groupe o-nitrobenzyle :

Le mode de substitution du cycle aromatique ainsi que celui en  $\alpha$  du benzyle et la nature de la fonction protégée conditionnent le comportement photochimique de ces dérivés. Cependant, l'effet de la longueur d'onde ne semble pas crucial comme l'ont montré Woodward *et al.* sur la photochimie du 2-nitrobenzyle qui est la même à 254 nm ou 313 nm<sup>74</sup>.

Reichmanis, Smith et Gooden<sup>75</sup> ont déterminé, pour une série de triméthylacétates o-nitrobenzyliques, les rendements quantiques  $\phi$  de photogénération d'acide carboxylique en solution et en matrice PMMA à 254 nm (cf fig (1-35)).

Composé	$\phi$	
	Solution <sup>a</sup>	Matrice PMMA <sup>b</sup>
2-nitrobenzyl triméthylacétate	0.13	0.04
2-méthoxy-6-nitrobenzyl triméthylacétate	0.11	0.07
3-méthoxy-3-nitrobenzyl triméthylacétate	<0.01	<0.01
4-méthoxy-2-nitrobenzyl triméthylacétate	0.06	0.05
2-cyano-6-nitrobenzyl triméthylacétate	0.08	0.03
2,6-dinitrobenzyl triméthylacétate	0.34	0.10
4-méthoxycarbonyl-2-nitrobenzyl triméthylacétate	0.04	0.05
$\alpha$ -méthyl-2-nitrobenzyl triméthylacétate	0.64	0.09
2-méthyl-6-nitrobenzyl triméthylacétate	0.10	0.08
2-nitrobenzyl-1,3-benzenediméthyl bis-méthylacétate	0.28	0.05

<sup>a</sup> 0,1M dans l'acétonitrile, <sup>b</sup> Composé à 20% massique dans le PMMA

Fig (1-35): Rendements quantiques de photocoupage de triméthylacétates de dérivés de l'alcool 2-nitrobenzylique, génération d'acide triméthylacétique en solution et en matrice PMMA à 254 nm

Dans cette série, le substituant méthyle en  $\alpha$  du benzyle améliore fortement la réaction, probablement en raison d'une stabilisation du radical benzyle et d'une configuration spatiale plus favorable. La présence d'un second groupe nitro en ortho du benzyle exalte aussi le rendement quantique car la probabilité d'arrachement d'hydrogène est augmentée. Ces valeurs sont diminuées en phase solide (milieu plus visqueux) sans relation claire avec le mode de substitution.

L'influence de la nature de la moitié protégée est manifeste<sup>76</sup>. Ainsi, en phase solide, le remplacement de la moitié triméthylacétate par un substituant beaucoup plus gros tel que le cholate entraîne un doublement du rendement quantique pour le composé  $\alpha$ -méthylé ( $\phi=0.18$ ). De même, les rendements quantiques pour des groupes carbamate sont généralement plus

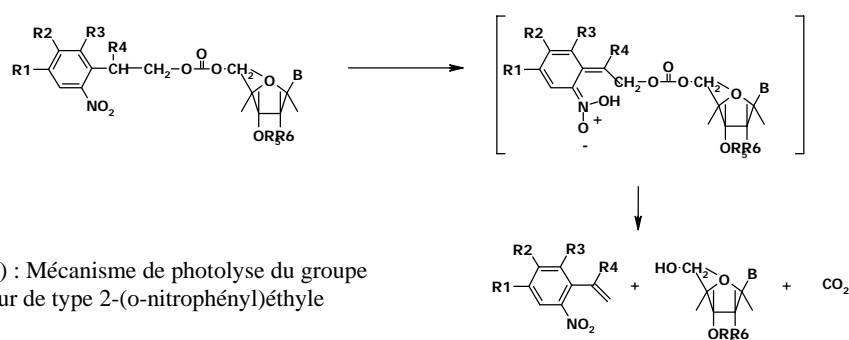


élevés que pour les esters car une décarboxylation accompagne le réarrangement ; à l'inverse, Cameron et Fréchet<sup>77</sup> ont montré qu'un appendice 6-nitrobenzyloxycarbonyl (NBOC)  $\alpha$ -méthylé conduit à un rendement quantique légèrement plus faible que le composé parent ( $\phi=0.11$  contre  $\phi=0.13$ ). L'introduction d'un second groupe nitro à travers une structure du type di(nitrobenzyl)oxycarbonyl permet également la protection d'acides aminés avec de très bons rendements de photorégénération des acides aminés ( $> 70\%$ )<sup>24</sup>.

#### 1.4.2. Le groupe protecteur o-nitrobenzyle en synthèse organique et bioorganique :

Le groupe o-nitrobenzyle a apporté une contribution substantielle pour la synthèse de peptides et de dérivés d'oligonucléotides et plus particulièrement pour la synthèse supportée de banques de tels composés en permettant le développement de méthodes combinatoires.

Un des premiers exemples d'utilisation a été la protection à partir de l'alcool o-nitrobenzylique du groupe phosphate dans la synthèse de nucléotides par Patchornik *et al.*<sup>78</sup>. D'autres possibilités intéressantes ont été mises en exergue dans la chimie des nucléosides par Hasan *et al.*<sup>79</sup> ; ils ont proposé un groupe protecteur photolabile dérivé du type 2-(o-nitrophényl)éthyle qui permet de lier la fonction à protéger au groupe o-nitrobenzyle en position  $\beta$ .



Dans ce système, le photoclivage ne conduit pas au réarrangement du nitro en nitroso (moins de sous-produits toxiques produits) et est, d'après les auteurs, plus rapide et quantitatif que celui de nucléosides analogues liés en  $\alpha$  à un groupe o-nitrobenzyle (schéma (1-10)). Pour la série étudiée d'oligonucléosides attachés via un lien carbone par le 5-OH de la partie « sucre » de l'oligonucléotide, Hasan *et al.* ont montré que l'influence des substituants sur la valeur du rendement quantique est de façon générale semblable à celle observée dans le cas des dérivés carbonates liés en  $\alpha$  (à l'exception du groupe méthoxy).

La photocoupe efficace des groupes protecteurs NVOC a donc permis le développement de techniques de synthèses chimiques photocontrôlées en parallèle. Dans cette stratégie de synthèse<sup>24,80</sup>, des groupes amino protégés par des groupes NVOC sont fixés à un support via

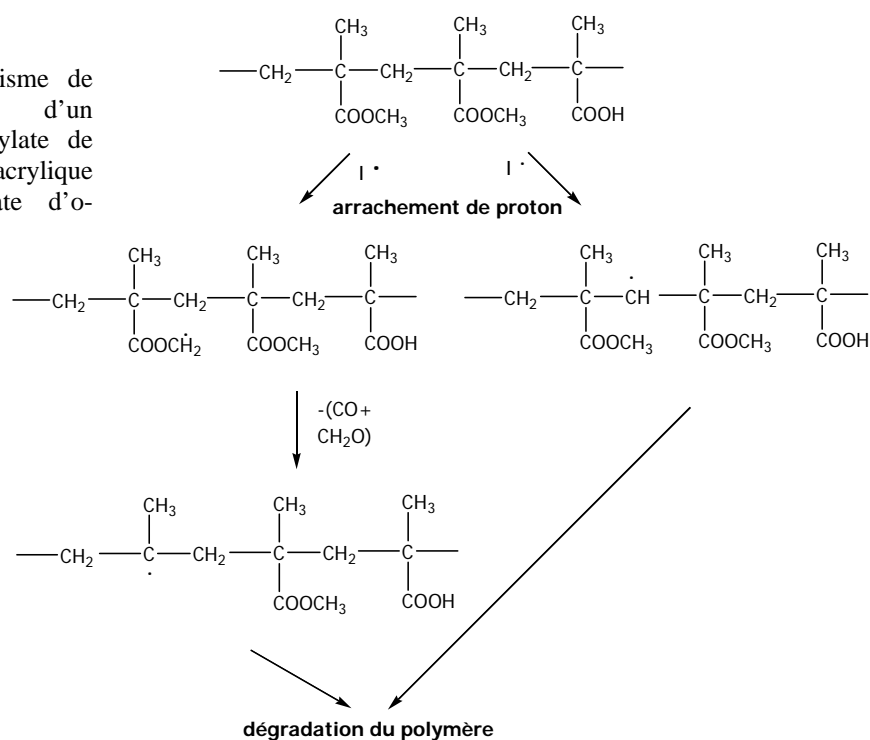
un lien *amino*. L'opérateur procède en un temps donné et sur une coordonnée spatiale précise du support à une succession de déprotections photochimiques suivies de réactions de synthèse réalisées à partir d'esters activés d'amino-acides protégés par un groupe NVOC. En faisant varier les coordonnées spatiales et les réactifs protégés introduits successivement (voire les conditions opératoires), cette technique fournit autant de séquences peptidiques qu'il y a de coordonnées spatiales.

Depuis les premières publications, de nombreuses variations et évolutions ont été apportées sur la nature des supports. Récemment, Kumar *et al.*<sup>81,82</sup> ont réalisé la synthèse supportée de peptides totalement protégés et leur photodéprotection quantitative pour aboutir à des peptides à carbone terminal acide, amide ou N-alkyl amide (les liens photolabiles sont respectivement dérivés des structures à partir d'un support polymère réticulé de polystyrène et de butanediol diméthacrylate modifié ; ces liens photolabiles sont respectivement le composé acide 4-bromométhyl- 3-nitrobenzoïque, 4-méthylaminométhyl- 3-nitrobenzamidométhyle ou 4-éthylaminométhyl- 3-nitrobenzamidométhyle).

### 1.4.3. Les unités o-nitrobenzyle en photolithographie :

Les unités o-nitrobenzyle ont également suscité un intérêt, bien que peu décrit, en photolithographie. Reichmanis *et al.*<sup>76</sup> ont étudié le comportement de divers cholates d'o-nitrobenzyle au sein d'une matrice « résist » formée d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique soluble en solution alcaline. Cette matrice chargée par un cholate d'o-nitrobenzyle est insoluble en solution alcaline et présente un fort contraste de solubilité lorsque des zones sont sélectivement irradiées. Le mécanisme fondamental de ce « résist » est le photoréarrangement des inhibiteurs de solubilité cholates en o-nitrosoaldéhyde et acide cholique. Pour autant, dans ces systèmes, une faible corrélation entre les rendements quantiques de photoréarrangement et les sensibilités des « résists » est observée : la sensibilité, mesurée comme le temps nécessaire pour observer le retrait total du polymère des zones irradiées avec une source de 10mW/cm<sup>2</sup> à 260±20 nm et 310±20 nm après un traitement de 3 minutes dans une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% suivie d'un rinçage à l'eau de 30s, est nettement supérieure à la sensibilité prévue à partir des rendements quantiques de photoréarrangement. L'altération d'environ 10% des esters d'o-nitrobenzyle est suffisante. En vue d'interpréter la décroissance observée des masses molaires, Reichmanis *et al.* ont proposé le mécanisme de dégradation schématisé dans le schéma (1-11) où le groupe nitro ester est une source primaire de radical. Dans ce système, l'altération des masses molaires et la photogénération d'acide cholique jouent de concert pour rendre le polymère très soluble dans la solution de développement.

Schéma (1-11) : Mécanisme de photo-dégradation d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique en présence de cholate d'o-nitrobenzyle



Plus récemment, McMurdie *et al.* ont décrit des « photorésists » positifs où des polymères de dérivés *o,o'*-dinitrobenzyles sont employés comme résines constitutives du matériau « photorésist » et conçus pour une photosensibilité exaltée à 365 nm<sup>83,84</sup>. La très bonne performance des « photorésists » préparés est obtenue grâce à des monomères ou polymères préparés à partir des structures données en figure (1-36) et figure (1-37) :

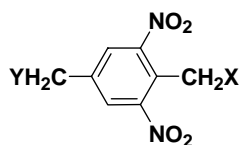


Fig (1-36) :  $\alpha,\alpha'$  disubstitué 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène

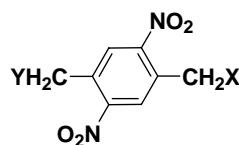


Fig (1-37) :  $\alpha,\alpha'$  disubstitué 2,5-dinitro-1,4-diméthylbenzène

L'avantage de ces « résists » repose sur la double modification structurale induite sous irradiation : le squelette du polymère constitutif du « résist » subit des ruptures de chaînes principales et des groupes hydrolysables sensibles au développement en solution alcaline apparaissent. McMurdie *et al.* ont décrit plusieurs variantes de mise en œuvre de tels « résists ». A titre d'exemple, une formulation « photorésist » positive peut être préparée de la façon suivante : un polymère « photorésist » est obtenu par la copolymérisation séquencée d'un mélange de 2,6-dinitro-1,4-benzènediméthanol, d'acide diméthylolpropionique et de tétraméthylxylènediisocyanate et d'un mélange de bisphénol A éthoxylé et de 1,6-hexanediol ; ce polymère est formulé avec le 1,4-bis(4'-*t*-butylphénoxy)méthyl)benzène, un surfactant non-ionique fluorocarboné FC-430 (3M) dans l'acétate du monométhyléther de propylène glycol. La formulation est étalée sur un substrat de cuivre et, après cuisson, un film sec d'épaisseur

0,28 mm est obtenu ; il est alors exposé à une source Kepro (400 mJ/cm<sup>2</sup>) puis parfaitement développé par une immersion de 2 minutes dans une solution à 1% de carbonate de potassium à 40°C. Une amélioration substantielle du contraste et de la vitesse de développement a été proposée par McMurdie en additionnant une base telle que le vert de malachite (0,058% en masse de la formulation précédente), la durée du développement, à 40°C, ne demande alors que 50s dans les mêmes conditions d'irradiation.

Saenger *et al.*<sup>85</sup> ont décrit des matériaux « photorésists » positifs basés sur le mélange d'un polymère possédant des groupes esters de nitrocarbinol aromatique ou hétéroaromatique et d'un plastifiant. Un exemple représentatif est un polymère dont les unités répétitives sont des acrylates o-nitrobenzyliques. L'irradiation de ce polymère déposé sur un substrat conduit à une forte augmentation de la solubilité par formation de structures type poly(acide acrylique). La préparation d'un tel polymère repose, par exemple sur la copolymérisation radicalaire, d'un mélange d'acrylate d'o-nitrobenzyle, de méthacrylate de méthyle et d'acide acrylique avec AIBN comme amorceur thermique. Il est possible, en variant la composition, de modifier sensiblement la T<sub>g</sub> du copolymère de manière à ce que ses propriétés de revêtement soient compatibles avec une grande variété de substrats dont on souhaite modifier l'état de surface (par exemple, une surface métallique dont on souhaite modifier des zones par électrodéposition).

Un autre exemple de « photorésist » positif est proposé par Lazarus *et al.* qui exploite les propriétés photoclivables des dérivés o-nitrobenzyliques en tant que photogénérateur d'acide dans une matrice comportant un polymère stable dans des conditions acides et soluble en solutions alcalines (par exemple un poly(p-hydroxystyrène)), un composé acido-labile qui inhibe la dissolution de la composition avant irradiation actinique et une résine Novolak crésol/formaldéhyde. Le composé inhibiteur est un ester carbonate mixte de l'alcool tert-butyle et d'un phénol polyhydrique tel que le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone. Le photogénérateur employé est l'ester tri-(2,1,4-diazonaphtoquinonesulfate) du 3,5-dinitro-2,6-diméthylol-p-crésol dont la très forte photosensibilité provient de la présence de 2 unités o-nitrobenzyle et de la capacité à générer deux acides forts par molécule. Ce type de composition est appropriée pour couvrir des wafers de silicium et modeler leur surface par irradiation à 365 nm, suivie d'un développement en solution alcaline.

#### **1.4.4. Quelques structures particulières intéressantes pour la conception de matériaux photodéréiculables :**

Dans ce paragraphe, nous allons mettre en exergue quelques structures particulières de type o-nitrobenzyle dont les propriétés structurales et la photosensibilité supposée pourraient être

transposées à notre problématique. Les diverses utilisations des *o*-nitrobenzyles ont conduit à l'élaboration de nombreuses structures chimiques pour répondre aux diverses applications visées et disposer de groupes de plus grande photosensibilité.

Pour limiter les phénomènes de photo-oxydation qui peuvent survenir lors de temps d'irradiation longs (12-24h) ou l'existence de réactions secondaires impliquant les résidus nitroso-aldéhydes issus de la photolyse, la synthèse de molécules complexes sur support solide (comprenant notamment des hétérocycles comme la méthionine) a nécessité la préparation de groupes *o*-nitrobenzyle dont la photosensibilité est très grande au-delà de 340-360 nm. Ainsi, Woodward *et al.* ont observé le déplacement bathochrome en passant du 6-nitrobenzyloxycarbonyle (NBOC) au 6-nitrovératryloxycarbonyle (NVOC) avec apparition d'une bande d'absorption intense à 340 nm (ce qui permet d'utiliser la raie d'émission à 365 nm d'une lampe à vapeur de mercure). Les supports photolabiles dérivés du NBOC, originellement décrits par Rich *et al.*<sup>87</sup>, sont de préparation simple et encore très utilisés. Ainsi, à partir de leur support PS-TTEGDA avec des substituants aminométhyle, Kumar *et al.*<sup>81,82</sup> ont greffé le lien photolabile de type acide 3-nitro-4-bromométhylbenzoïque obtenu par bromation de l'acide *p*-toluïque (cf fig (1-38)) alors que plus simplement Rich *et al.* ont préparé leur support par nitration directe d'une résine du type résine de Merrifield modifiée par des groupes chlorométhyle puis chauffée en présence d'un aminoacide ou un fragment de peptide en présence d'une base (cf fig (1-39)). En revanche, les résines de Kumar *et al.* présentent une meilleure aptitude au gonflement.

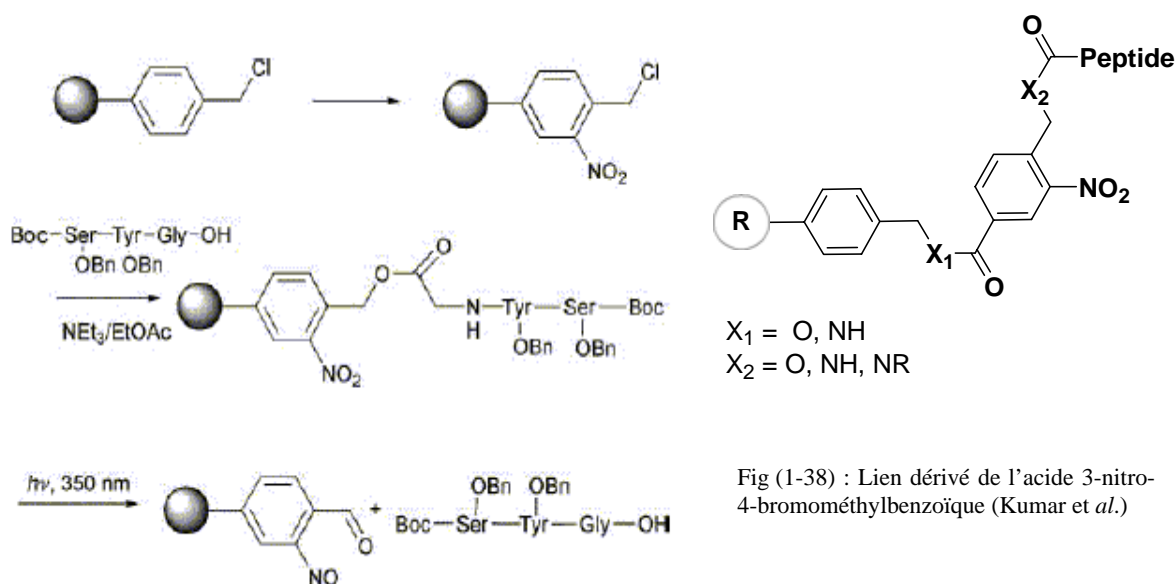


Fig (1-39): Lien dérivé de l'alcool 2-nitrobenzylique (Rich *et al.*)

Des exemples de nouveaux liens photolabiles dérivés du NVOC accrochés à des supports polymères pour des applications SPOS ont été publiés par Holmes<sup>88</sup>. En vue d'accélérer les cinétiques de photolyse, Pillai<sup>89</sup> et Holmes<sup>88</sup> ont introduit des groupes stabilisant en  $\alpha$  du méthyle benzylique tel qu'un méthyle ou un aryle et de nouveaux liens photolabiles ont alors été disponibles en SPOS. A titre d'exemples, on citera les modèles de liens photolabiles pour SPOS, le N-Benzyl-4-(1-acétoxyéthyl)-2-méthoxy-5-nitrophényoxy)acétamide (fig (1-42)) de Holmes et le N-Benzyl-4-(4-(1-acétoxyéthyl)-2-méthoxy-5-nitrophényoxy)butyramide (fig (1-42)). La cinétique de photolyse de ces deux composés est beaucoup plus rapide que celle du composé parent le N-Benzyl-4-(2-acétoxyéthyl)-3-nitrobenzamide (fig (1-40)) permettant ainsi la libération de peptides contenant de la méthionine<sup>88</sup>. Un dérivé de la 6-nitrovératrylamine a été également synthétisé : le N-benzyl-4-(4-(1-acétamidoéthyl)-2-méthoxy-5-nitrophényoxy)butyramide (fig (1-43)). Une structure dérivée du NVOC a également été préparée par McKeown<sup>90</sup> (fig (1-44)) (combinant décarboxylation et photo-oxydation du groupe benzylique) dans le but de combler les déficits d'informations analytiques rencontrés lors de nombreuses synthèses supportées (absence de groupes facilement ionisables dans les molécules synthétisées pour analyse en spectrométrie de masse). Ce lien photolabile est pourvu d'orthogonalité vis-à-vis des méthodes possibles de déprotection (photochimique et chimique conventionnelle). C'est pourquoi une amine ionisable (obtention d'un signal en spectrométrie ESI-MS) est introduite et récupérée par la voie photochimique alors qu'un clivage hydrolytique classique libère le fragment synthétisé.

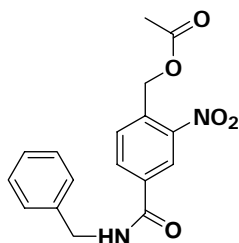


Fig (1-40) : N-Benzyl-4-(acétoxyéthyl)-3-nitrobenzamide Kumar *et al.* – Composé 2

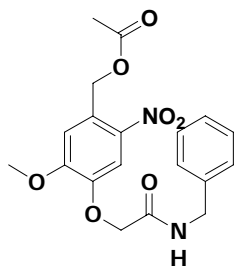


Fig (1-41) : N-Benzyl-4-(acétoxyéthyl)-2-méthoxy-5-nitrophényoxy)acétamide - Composé 3

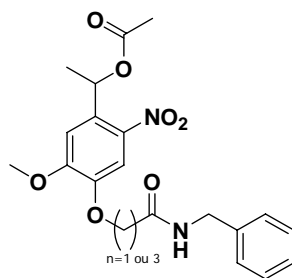


Fig (1-42) : N-Benzyl-4-(1-acétoxyéthyl)-2-méthoxy-5-nitrophényoxy)acétamide (n=1, composé 4) / N-Benzyl-4-(4-(1-acétoxyéthyl)-2-méthoxy-5-nitrophényoxy)butyramide (n=3, Composé 5)

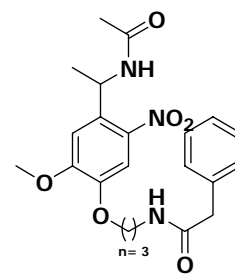


Fig (1-43) : N-benzyl-4-(4-(1-acétamidoéthyl)-2-méthoxy-5-nitrophényoxy)butyramide - Composé 6

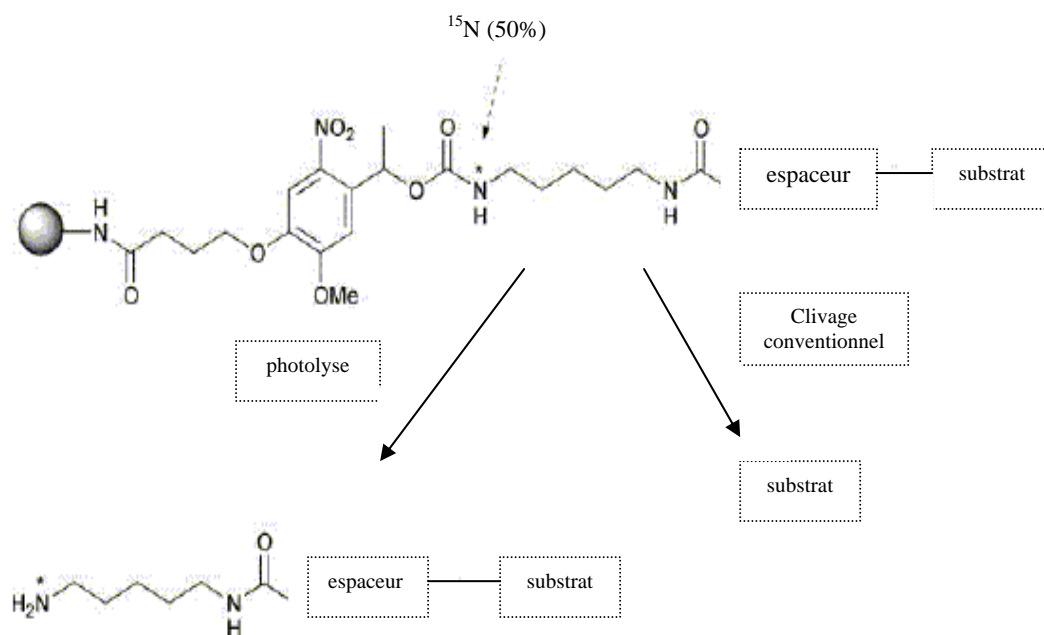


Fig (1-44) :Lien photolabile orthogonal proposé par Mc Keown

Cependant, les cinétiques de photolyse (rassemblées dans la figure (1-45)) (temps de demi-vie) dépendent de la nature du solvant. Les dérivés o-nitrobenzyliques de Holmes sont comparés au lien classique (type Kumar, Composé 2) et à un autre lien (Composé 1 de type phénacyle) étudié par Wang<sup>27</sup> en synthèse supportée.

Lien photolabile	Solvant <sup>a</sup>			
	PBS	DTT/PBS	MeOH	p-dioxane
1 (cf fig (1-46))	348	259	b	b
2 (cf fig (1-40))	14.1	47.2	362	36.8
3 (cf fig (1-41))	12.9	7.32	16.2	4.00
4	1.74	1.98	5.81	0.64
5	2.87	2.86	3.85	0.5
6	0.69	0.66	0.51	0.17

Fig (1-45) : Photolyse dans les solvants indiqués contenant 1% de DMSO avec une lampe à arc Hg(Xe) (350-450nm) et une puissance 10 mW/cm<sup>2</sup>, <sup>a</sup> PBS est une solution tamponnée de phosphate de pH 7,4, DTT/PBS est une solution 10mM de DTT dans une solution tampon de pH 7,4 de PBS, <sup>b</sup> aucune photolyse observée. Le composé photolabile 1 est un composé de type phénacyle, le composé photolabile 2 est le composé o-nitrobenzyle parent (type support développé par Rich)

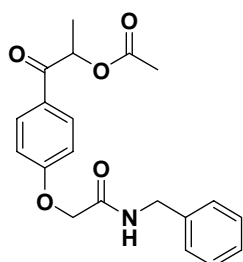


Fig (1-46) : N-Benzyl-(4-(2-acétoxypropionyl)phénoxy)acétamide – Composé 1

Les mesures précédentes mettent également en lumière l'avantage des dérivés de la 6-nitrovératrylamine sur les dérivés de l'alcool 6-nitrovératryle et donc sur la nature de l'hétéroatome en  $\alpha$  du carbone benzylique. De plus, on retrouve des observations déjà évoquées quant à l'exaltation de la photosensibilité à 365 nm, en sélectionnant un substituant para donneur d'électron au détriment d'un groupe carbonyle conjugué avec le chromophore o-nitrobenzyle. De même, dans un solvant organique aprotique, le composé 4, qui dispose d'un lien alkoxy en para plus long que son homologue composé 3, a également une cinétique de photolyse plus rapide. Holmes a proposé des voies d'accès aux dérivés aminés, mais ceux-ci exigent un nombre d'étapes plus important que celles de leurs homologues oxygénés. Des structures comparables ont été également<sup>24</sup> mises en avant dans la synthèse supportée d'oligonucléotides grâce à des résines ANP (acide 3-amino-3-(2-nitrophényl)propionique) (fig (1-47)) et NBA (fig (1-48)) sur supports polystyrène modifié :

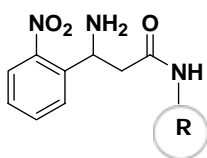


Fig (1-47) : Résine ANP

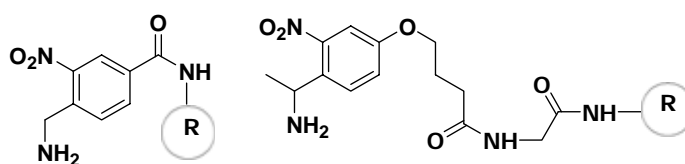


Fig (1-48) : Résine NBA

D'autres structures particulières d'intérêt ont été décrites par McMurdie<sup>81,82</sup>, en vue de la synthèse de matériaux polymères. Elles mettent en œuvre une unité 2,6-dinitrobenzylique 1,4-disubstituée qui garantit une photosensibilité forte à 365 nm en solution ou à l'état solide ainsi qu'une excellente stabilité hydrolytique ou thermique. On peut en effet concevoir des structures à finalité multiple à partir du 2,6-dinitro-1,4-bis(chlorométhyl)benzène et du 2,6-dinitro-1,4-benzènediméthanol. A titre d'exemple, citons qu'il est possible de réaliser la synthèse de structures aussi variées que celles représentées ci-après en figures (1-49/1-50/1-51/1-52).

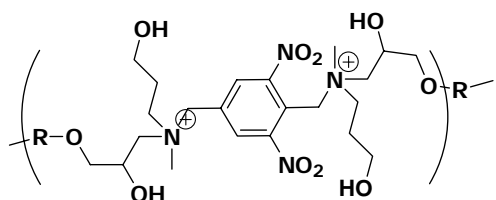


Fig (1-49) : Polymère obtenu par condensation du dérivé obtenu entre la N-méthyl-2-hydroxyéthylamine et le 2,6-dinitro-1,4-bis(chlorométhyl)benzène et un diglycidyle éther de Bisphénol A

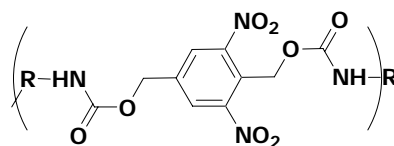


Fig (1-50) : Polymère obtenu par condensation du 2,6-dinitro-1,4-benzènediméthanol et d'un diisocyanate



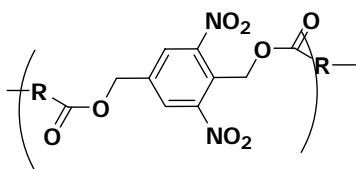


Fig (1-51) : Polymère obtenu par condensation du 2,6-dinitro-1,4-benzènediméthanol et d'un diacide ou d'un polyacide

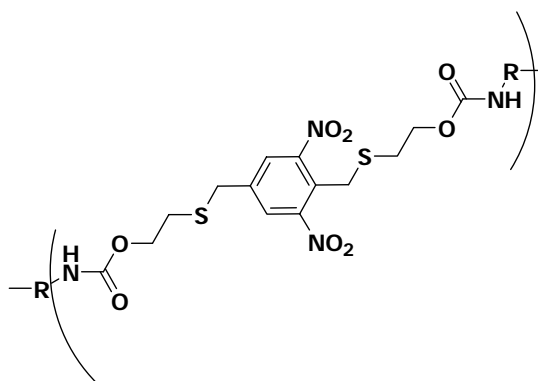


Fig (1-52): Polymère obtenu par condensation du dérivé obtenu entre le 2,6-dinitro-1,4-bis(chlorométhyl)benzène et le mercaptoéthanol et un diisocyanate

## 1.5. Conclusion

Ces Rappels Bibliographiques, non exhaustifs, nous ont permis de montrer que la dégradation des matériaux polymères réticulés par la voie photochimique est une problématique qui rencontre déjà de nombreux champs d'application mais très peu celui des matériaux à propriétés adhésives. La déréticulation de tels matériaux a essentiellement été envisagée par des voies thermiques ou chimiques dont nous n'avons donné que quelques exemples illustratifs. La conception d'un matériau adhésif photodégradable impose de sélectionner des unités photoclivables présentant d'une part une photosensibilité aussi forte que possible en phase solide et d'autre part des facilités d'accès en synthèse permettant de l'inclure dans le squelette d'un monomère photoréticulable. Principalement 2 types d'unités photosensibles démontrent des caractéristiques photolabiles dans la zone « proche UV » qui nous intéresse et ont des applications importantes dans des domaines tels que les « photorésits » : les dérivés aryltriazéniques et o-nitrobenzyliques. *Nous avons donc décidé d'axer nos travaux sur ces deux unités photosensibles pour concevoir et préparer de nouveaux systèmes photo-réticulables/déréticulables.* Dans les chapitres qui suivent, nous allons décrire la synthèse de nouveaux monomères ou pré-polymères capables de se copolymériser, notamment par voie radicalaire, avec d'autres comonomères pour former un polymère réticulé photodégradable par irradiation dans l'UV proche.

Nous distinguerons, en effet, 2 types de systèmes. Nous parlerons de *monomères* pour des systèmes de faibles masses molaires et de *pré-polymères* pour désigner des systèmes de taille oligomère ou polymère capable de subir une nouvelle réaction de polymérisation, par exemple dans une formulation adhésive photopolymérisable.

## Références

---

1. T.M. Goulding, Handbook of Adhesive Technology, Epoxy Resin Adhesives, p. 531, edited by A. Pizzi, K. Mittal, 1994, Dekker
2. Photocurable Adhesives, S.P. Pappas, Radiation Curing Science and Technology, Edited by S.P. Pappas, Plenum Press, 1992
3. M. Hitomi, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1998, 36, 2823
4. M. Hitomi, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, 1268
5. J. Malik, S. J. Clarson, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2002, 22, 283
6. S. Velankar, S. L. Cooper, *J. Applied Polym. Sci.*, 1996, 62, 1361
7. J. Malik, S. J. Clarson, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79, 21
8. H. Okamura, S. Toda, M. Tsunooka, M. Shirai, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 2002, 40, 3055
9. M. Shirai, S. Morishita, H. Okamura, M. Tsunooka, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 334
10. P.J. Wagner, CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, 1995, CRC Press
11. J.E. Guillet, F.J. Golemba, *Macromolecules*, 1972, 5, 212
12. G. Beck, J. Kiwi, D. Lindenau, W. Schnabel, *Eur. Polym. J.*, 1974, 10, 1069
13. J.C. Scaino, L.C Stewart, *Polymer*, 1982, 23, 913
14. H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Photochromism, Molecules and Systems, 1990, Elsevier
15. J.M. Graashoff, L.D. Taylor, J.C. Warner, US Patent US 5,708,106, 1998, Polaroid Corporation
16. J.M. Graashoff, L.D. Taylor, J.C. Warner, US Patent US 5,455,349, 1995, Polaroid Corporation
17. Y. Chen, C.S. Jean, *J. Applied Polym. Sci.*, 1997, 64, 1749
18. Y. Chen, C.S. Jean, *J. Applied Polym. Sci.*, 1997, 64, 1759
19. Y. Chen, K.H. Chen, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1997, 35, 613
20. R. Allen, W. Brunsvold, B. Carpenter, W. Hinsberg, J. Latorre, M. McMaster, M. Montgomery, W. Moreau, L. Simpson, R. Tweig, US Patent US 5,272,042, 1993, IBM
21. E. Babich, J. Simons, K. Petrillo, D. Seeger, US Patent US 5,770,345, 1998, IBM,
22. K.H. Song, M. Tsunooka, M. Tanaka, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1988, 9, 519
23. K. Suyama, K. Ito, M. Tsunooka, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1996, 34, 2181
24. C.G. Bochet, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. 1, 2002, 125
25. J.C. Sheehan, R.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5277
26. J.C. Sheehan, K. Umezana, *J. Org. Chem.*, 1973, 38, 3771
27. S.W. Wang, *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 3258
28. J.F. Cameron, J.M.J. Fréchet, *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 1919
29. J. Stebani, O. Nuyken, A. Wokaum, T. Lippert, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1993, 365
30. J. Stebani, O. Nuyken, A. Wokaum, T. Lippert, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1993, 206, 97
31. O. Nuyken, J. Stebani, T. Lippert, A. Wokaun, A. Stasko, *Macrom. Chem. and Physics*. 1995, 196, 751
32. O. Nuyken, U. Dahn, W. Ehrfeld, V. Hessel, K. Hesch, J. Landsiedel, J. Diebel, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 485
33. T. Lippert, A. Wokaum, J. Stebani, O. Nuyken, *Angew. Makromol. Chem.*, 1993, 97, 206
34. J. Stebani, O. Nuyken, P. Sluka, P. Finckh, US Patent US 5,770,685, Boehringer Mannheim GmbH, 1998

35. T. Lippert, J. Stebani, O. Nuyken, A. Wokaun, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem*, 1994, 78, 139
36. A. Baidnl, A. Lang, O. Nuyken, *Macromol. Chem. and Physics*, 1996, 197, 4155
37. A. Stasko, K. Eretova, P. Raptá, O. Nuyken, B. Voit, *Mag. Res. Chem.*, 1998, 36, 13
38. A. Stasko, V. Adamcik, T. Lippert, A. Wokaun, J. Dauth, O. Nuyken, *Makromol. Chem.*, 1993, 194, 3385
39. M. Hauer, T. Dickinson, S. Langford, T. Lippert, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 197-198, 786
40. T. Lippert, C. David, J. T. Dickinson, M. Hauer, U. Kogelschatz, S. C. Langford, O. Nuyken, C. Phipps, J. Robert, A. Wokaun, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem*, 2001, 145, 145
41. D. Franzke, J. Kritzenberger, E.E. Ortellí, A. Baidnl, O. Nuyken, A. Wokaun, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem*, 1998, 112, 63
42. O. Nuyken, U. Dahn, N. Hoogen, D. Marquis, M. N. Nobis, C. Scherer, J. Stebani, C. Hahn, T. Kunz, T. Lippert, *Polymer News*, 1999, 24, 257
43. O. Nuyken, U. Dahn, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1997, 35, 3017
44. N. Hoogen, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 2000, 38, 1903
45. J. Wei, N. Hoogen, T. Lippert, O. Nuyken, A. Wokaun, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 1267
46. O. Nuyken, U. Dahn, A. Wokaun, T. Kunz, C. Hahn, V. Hessel, J. Landsiedel, *Acta Polym.* 1998, 49, 427
47. T. Lippert, J. Wie, A. Wokaun, N. Hoogen, O. Nuyken, *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, 283, 140
48. M. Nobis, C. Scherer, O. Nuyken, *Macromolecules*, 1998, 31, 4806
49. M. Nobis, F. Beinhorn, J. Ihlemann, O. Nuyken, *Macromol. Mater. Eng.*, 2002, 287, 671
50. J.P. Robert, H. Uyama, S. Kobayashi, R. Jordan, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, 24, 185
51. T. Kunz, C. Hahn, A. Wokaun, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 786
52. M. Eigner, H. Komber, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 245
53. B. Voit, M. Eigner, K. Estel, C. Wenzel, J. W. Bartha, *Macromol. Symp.*, 2002, 177, 147
54. A. Lau, L. Vo., *Macromolecules*, 1992, 25, 7294
55. L. D. Brodsky, R. G. Moore, M.L. Moskowitz, US Patent *US 4,137,226*, 1979, GAF Corp.
56. J. Dauth, B. Deubzer, E. Mayer, O. Nuyken, B. Voit, R. Kollefrath, US Patent *US 5,548,070*, 1996, Wacker-Chemie GmbH
57. S. Bräse, S. Dahmen, M. Pfefferkorn, *J. Comb. Chem.*, 2000, 2, 710
58. G. Lunn, E. B. Sansone, *Synthesis*, 1985, 1104
59. D. B. Kimball, M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 3338
60. M.L. Gross, D.H. Blank, W.M. Welch, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 2104
61. R. Lazny, J. Poplawski, J. K. Köbberling, D. Enders, S. Bräse, *Synlett.*, 1999, 1304
62. R. Lazny, M. Sienkiewicz, S. Bräse, *Tetrahedron*, 2001, 57, 5825
63. M. G. Bursavich, D. H. Rich, *Org. Lett.*, 2001, 3, 2625
64. S. Bräse, J. Köbberling, D. Enders, R. Lazny, M. Wang, S. Bandtner, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 2105
65. S. Dahmen, S. Bräse, *Org. Lett.*, 2000, 2, 3563
66. S. Bräse, D. Enders, J. Köbberling, F. Avemaria, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 3413
67. S. Schunk, D. Enders, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 803
68. S. Schunk, D. Enders, *Org. Lett.*, 2000, 2, 907
69. C. Pilot, S. Dahmen, F. Lauterwasser, S. Bräse, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 9179

70. N. Vignola, S. Dahmen, D. Enders, S. Bräse, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 7833
71. J.C. Nelson, J.K. Young, J.S. Moore, *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 8160
72. J. Hwang, J.M. Tour, *Tetrahedron*, 2002, 58, 10387
73. K. Sato, US Patent *US 4,927,730*, 1990, Fuji Photo Films Co., Ltd
74. A. Patchornik, B. Amit, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6333
75. E. Reichmanis, B.C. Smith, R. Gooden, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 23, 1985, 1
76. E. Reichmanis, B.C. Smith, R. Gooden, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 21, 1983, 1075
77. J.F. Cameron, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4303
78. M. Rubinstein, B. Amit, A. Patchornik, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 17, 1445
79. A. Hasan, K. P. Stengele, H. Giegrich, P. Cornwell, K. R. Isham, R. A. Sachleben, W. Pfeleiderer, R. S. Foote, *Tetrahedron Lett.*, 1997, 53, 4247
80. S.P. A. Fodor, J.L. Read, M.C. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu, D. Solas, *Science*, 1991, 251, 767
81. K.S. Kumar, V.N. Rajasekharan Pillai, *Tetrahedron*, 55, 1999, 10437
82. K.S. Kumar, V.N. Rajasekharan Pillai, M. Roice, *Tetrahedron*, 57, 2001, 3151
83. C.F. Kahle, N.D. McMurdie, R.O. Kollah, D.E. Rardon, G.J. McCollum, US Patent *US 5,733,479*, 1998, PPG Industries, Inc.
84. N.D. McMurdie, US Patent *US 6,100,008*, 2000, PPG Industries, Inc.
85. D. Saenger, H. Barzynski, US Patent *US 4,576,902*, 1986
86. R.M. Lazarus, T. A. Koes, US Patent *US 5,314,782*, 1994, Morton International, Inc.
87. D.H. Rich, S.K. Gurwara. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 610
88. C.P. Holmes, *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2370.
89. A.A. Pillai, *Tetrahedron*, 1988, 44, 6661
90. S.C. McKeown, S.P. Watson, R.A.E. Carr, P. Marshall, *Tetrahedron Lett.*, 40, 1999, 2407



---

## 2. Synthèse et Caractérisation de Monomères Photoclivables

---

## 2. Synthèse et Caractérisation de Monomères Photoclivables :

---

Les résines composites dentaires, à l'exception des ciments ionomères ou des résines dites « compomères »<sup>1-7</sup>, sont toujours fortement inspirées de la formulation de Bowen<sup>8-10</sup>. Les entités polymérisables présentes dans ces résines sont très majoritairement des méthacrylates, même si de nouvelles voies de recherche explorent la photopolymérisation de vinyles cyclopropane<sup>12,13-18</sup> ou d'hétérocycles (tels que des dioxolanes, des dioxépanes...)<sup>11,12,19-24</sup> porteurs d'un groupe exométhylène et que des travaux sur les photopolymérisations cationiques sont également d'actualité<sup>12</sup>. Afin d'inclure le maximum d'unités photoclivables dans le réseau polymère, la synthèse de nouveaux monomères méthacryliques comprenant au moins une unité photoclivable entre deux unités méthacrylates a d'abord été envisagée en premier lieu.

La première partie de ce chapitre décrit la synthèse de monomères dont les structures sont constituées de deux ou trois unités méthacrylate situées respectivement de part et d'autre du site de clivage d'une unité photosensible aryltriazène.

La seconde partie aborde la synthèse de « monomères » dont les structures diffèrent des précédents par la présence d'une unité photoclivable de type o-nitrobenzylique à la place d'une unité aryltriazène. En outre, nous avons développé un exemple d'un tel monomère possédant deux fonctions époxyde en vue d'applications dans des compositions photoréticulables par voie cationique dans le domaine visible.

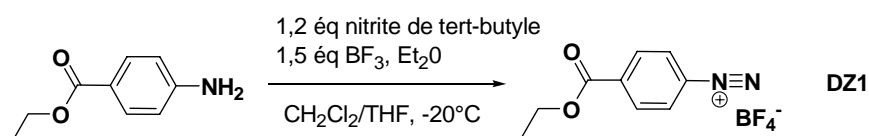
### 2.1. Synthèse des monomères aryltriazéniques méthacrylés :

#### 2.1.1. Sels de tétrafluoroborate de diazonium du 4-aminobenzoate d'éthyle (DZ1) :

Les unités aryltriazène sont préparées par couplage diazoïque entre le sel de diazonium d'une amine aromatique et une molécule porteur d'un groupe amino primaire ou secondaire en présence d'une base. La synthèse de quelques dérivés 1-aryl-3,3-dialkyltriaz(1)ène a été décrite par Nuyken *et al.*<sup>25-28</sup> par couplage entre les sels de chlorure des diazoniums des amines aromatiques correspondantes et diverses amines. Dans ce cas, les sels de diazonium sont préparés *in situ* avant la réalisation du couplage diazoïque. Nous avons opté pour la réalisation du couplage à partir de sels de diazonium ayant une meilleure stabilité thermique que celle des chlorures de diazonium. Nous avons initialement réalisé des couplages à partir du chlorure de diazonium du 4-aminobenzoate d'éthyle avec notamment la N,N'-diméthyléthylènediamine mais ceux-ci ont le plus souvent donné des résultats aléatoires (présence d'impuretés d'un rouge très foncé). Le caractère aléatoire est probablement lié à la

décomposition thermique des chlorures de diazonium au-dessus de 0°C en solution aqueuse qui génère, entre autres, des radicaux phényles en solution alcaline ou des substitutions électrophiles donnant des composés azoïques<sup>29-32</sup>.

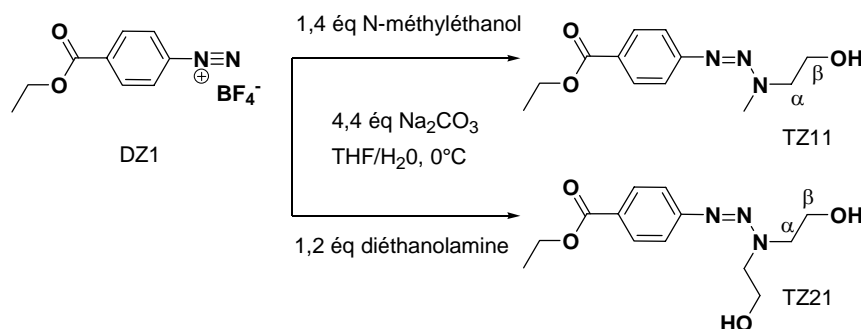
Les sels de diazonium d'amines aromatiques avec des contre-anions plus volumineux tels que  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  présentent une stabilité thermique supérieure. Les tétrafluoroborates de diazonium du 4-éthylaminobenzoate sont obtenus directement (conditions anhydres) à partir de nitrite de tert-butyle en présence d'un acide de Lewis  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  selon le protocole proposé par Doyle et Bryker<sup>33</sup>.



Cette réaction s'opère à froid (-20°C) avec un rapport optimum  $n(\text{BF}_3, \text{Et}_2\text{O})/n(\text{amine aromatique})$  de 1,5. L'ajout de THF anhydre est nécessaire pour dissocier le précipité blanc initialement formé par complexation entre l'amine aromatique et l'acide de Lewis, il assure aussi une meilleure solubilité du sel au cours de sa formation. La quasi-totalité du sel de diazonium est précipité par ajout de pentane et est aisément purifié par lavages successifs à l'éther éthylique (élimination de divers sous-produits ( $(\text{CH}_3)_3\text{COBF}_2$ , tert-butanol...)). Le tétrafluoroborate de diazonium du 4-aminobenzoate d'éthyle est obtenu quantitativement (rendement de 96%) et conservé sans dégradation (thermique/photochimique) plusieurs mois durant à 30°C.

### 2.1.2. Synthèse des unités aryltriazène par couplage diazoïque entre le sel de diazonium de tétrafluoroborate (DZ1) et une amine secondaire :

#### 2.1.2.a. Synthèse du 1-(4'-éthylcarboxyphényl)-3-méthyl-3-(2''-hydroxyéthyl) triaz(1)ène (TZ11) et du 1-(4'-éthylcarboxyphényl)-3,3-di((2''-hydroxyéthyl))triaz(1)ène (TZ21)

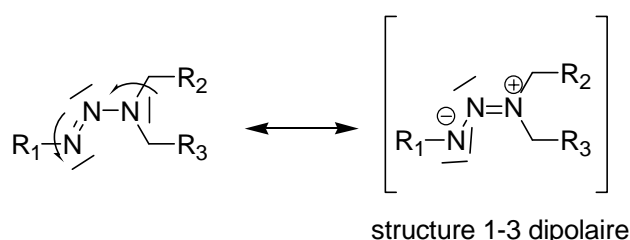




La synthèse des monoaryltriazènes TZ11 et TZ21, qui fait est inspirée conjointement des travaux en synthèse supportée de Enders *et al.*<sup>34,35</sup> et de Moore *et al.*<sup>36</sup> et des synthèses d'amines secondaires de Lazny *et al.*<sup>37</sup>, fait appel aux liens aryltriazènes comme groupe protecteur clivable. Suivant les substrats, les conditions opératoires sont variées (solution aqueuse avec traitement par une solution aqueuse de KOH, THF/NEt<sub>3</sub>, THF/Pyridine, DMF/Pyridine, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/NEt<sub>3</sub>). Les meilleures conditions que nous avons trouvées consistent à opérer avec un mélange THF/eau de composition 90/10, à froid, avec addition lente du tétrafluoroborate de diazonium pour permettre sa bonne solubilisation dans le milieu réactionnel ainsi que celle du carbonate de sodium et un couplage immédiat. Le mélange THF/eau permet, en outre, en fin de réaction, après concentration des phases liquides séparées de l'excès de carbonate de sodium, de provoquer la cristallisation spontanée des produits (très faiblement solubles en solution aqueuse) avec rétention des impuretés dans la phase aqueuse et des rendements 73-90 %.

Les monoaryltriazènes obtenus ont été caractérisés par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C, les résonances observées pour les protons méthyléniques en α ou β sont caractéristiques des systèmes triazéniques. Les déplacements sont influencés par deux facteurs : i) l'isomérisation du groupe triazène, particulièrement connue dans le cas des 1-aryl-3,3-dialkyltriazènes et conduisant à l'isomère *trans* de plus faible encombrement stérique ii) la polarisation 1-3 de l'enchaînement triazène -N<sub>1</sub>=N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>- (fig (1-1)) dont la stabilisation a une influence directe sur la rotation de la liaison N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub><sup>38,39</sup>.

Fig (1-1) : Structure 1-3 dipolaire de l'enchaînement triazène -N<sub>1</sub>=N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>-

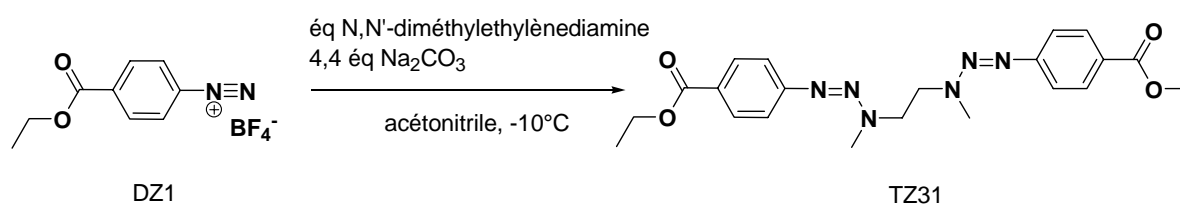


La polarisation de l'enchaînement triazène est corrélée à l'influence de la nature du solvant utilisé pour l'analyse RMN. Ainsi, dans CDCl<sub>3</sub>, tant pour le composé TZ11 que TZ21, les protons de la (ou les) chaîne(s) éthyle en α et β de l'azote chargé positivement résonnent à des fréquences très voisines malgré des groupes adjacents différents et malgré l'isomérisation du groupe triazène. Cela se traduit par un signal élargi sans caractérisation structurale possible à 3,96 ppm. En revanche, dans le DMSO-d<sub>6</sub>, les déplacements des différents protons méthyléniques sont distincts avec un élargissement des signaux propres aux protons situés en β du groupe triazène (CH<sub>2</sub> en β dans l'exemple TZ21 avec δ = 3,67 ppm) et un signal triplet plus structuré pour les protons du méthylène en α dont la proximité immédiate du groupe triazène induit une résonance vers des champs plus forts (CH<sub>2</sub> en α dans l'exemple TZ21 avec δ = 3,89 ppm). En RMN <sup>13</sup>C, dans CDCl<sub>3</sub>, les effets de l'isomérisation et de la polarisation

sont observables pour TZ21 car 4 signaux d'égal intensité apparaissent pour chaque type de carbone. Ceux en  $\alpha$  sont les plus influencés par l'isomérisation avec deux valeurs respectivement à 60,71 et 52,76 ppm (l'attribution est confirmée par RMN  $^{13}\text{C}$  2D). Dans le DMSO- $d_6$ , les pics sont déplacés vers les champs plus faibles ; on relève notamment pour les carbones en  $\alpha$  des signaux, moins élargis que dans  $\text{CDCl}_3$ , situés à 57,82 et 50,82 ppm. Dans le cas de TZ11, nous n'avons relevé que les signaux des carbones correspondant à l'isomère *trans*.

En spectroscopie d'absorption IR, les liens azo  $-\text{N}=\text{N}-$  présentent des absorptions faibles et seulement lorsque la molécule est dans la conformation *trans* (ce qui est le cas). On détecte une bande aux alentours de  $1400\text{ cm}^{-1}$  et d'autres bandes potentiellement attribuables aux liaisons  $\text{Ar-N}$  et  $-\text{N-C}-$  respectivement situées vers  $1360\text{ cm}^{-1}$  et  $1190\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.1.2.b. Synthèse du 1-(4'-éthylcarboxyphényl)-3,3-di((2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène) (TZ31) :



La synthèse du composé symétrique bis(aryltriazène) TZ31 a été réalisée suivant la méthodologie développée par Moore *et al.*<sup>36</sup> utilisée pour la préparation de supports pour la synthèse combinatoire. Le couplage est réalisé en solvant organique sec en utilisant préférentiellement l'acétonitrile (ou le THF) au lieu du DMF qui permet une dispersion suffisante des sels tétrafluoroborates de diazonium. Pour favoriser le couplage diazoïque aux deux sites amino, il est indispensable d'opérer à dilution suffisante avec addition très lente de la diamine aliphatique (sans être en excès). La purification par précipitation à froid dans un volume minimum d'éther éthylique évite une purification plus laborieuse par chromatographie sur silice. Cependant, ces conditions opératoires sont sensibles au « scale-up ». Avec des quantités plus faibles, il est possible d'atteindre 85% de rendement alors que dans le protocole décrit le rendement est de 74%.

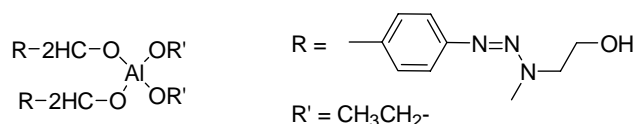
La caractérisation du bis(aryltriazène) TZ31 est directe en RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) : apparition d'un singulet à 4,04 ppm pour les protons éthyléniques situés de part et d'autre du centre de symétrie et d'un signal à 3,18 ppm correspondant aux méthyles en  $\alpha$  des fonctions triazène. Ce dernier présente un épaulement vers les champs forts sans doute dû à l'isomérisation des groupes triazène (méthyle  $\text{CH}_3$  en position *cis*), l'intensité de ce signal est plus faible en

raison d'une plus grande rigidité du système qui favorise l'isomère *trans* de moindre encombrement stérique.

Là-encore, des bandes à  $1421\text{ cm}^{-1}$ ,  $1361\text{-}1346\text{ cm}^{-1}$  et  $1211\text{-}1164\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées aux stretching des liaisons  $\text{-N=N-}$ ,  $\text{Ar-N}$  et  $\text{-N-C-}$ .

### 2.1.3. Réduction des unités aryltriazène : Synthèse du 1-(4'-hydroxyéthylphényl)-3-méthyl-3-(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène (TZ12), du 1-(4'-hydroxyéthylphényl)-3,3-di((2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène (TZ22) et du 1,2 éthane-[1,1'-di(4'-hydroxyméthyl)-phényl-3,3'-diméthyl-]bistriaz(1)ène (TZ32) :

La réduction de fonctions ester a été mise à profit par Nuyken *et al.*<sup>40,41</sup> pour la synthèse de monomères contenant une unité aryltriazénique prédéfinie entre 2 fonctions polycondensables (telles que des extrémités hydroxyle).  $\text{LiAlH}_4$  est un réactif de choix en raison de sa forte réactivité et de sa compatibilité avec les unités aryltriazène. Cependant, les conditions décrites par Nuyken *et al.*, à savoir un demi équivalent de  $\text{LiAlH}_4$  par fonction ester au reflux du THF n'ont jamais permis une réduction quantitative pour préparer TZ32, même en solutions concentrées. Les réductions de TZ11, TZ21 et TZ31 ont donc été conduites avec 2 équivalents de  $\text{LiAlH}_4$  par fonction ester. La conversion complète de la réaction est suivie par CCM. Les rendements variables de TZ12, TZ22 et TZ32 (60-96 %) s'expliquent par un traitement plus laborieux induit par 2 équivalents de  $\text{LiAlH}_4$  et l'hydrolyse incomplète d'aluminates du type :



Des modes opératoires classiques<sup>42,43</sup> consistent à hydrolyser le brut en solution aqueuse acide, mais l'acido-sensibilité prononcée des fonctions aryltriazène<sup>44</sup> proscrit cette méthode et l'hydrolyse du brut est réalisée par un mélange THF/acétate d'éthyle suivie de plusieurs lavages des résidus solides avec du méthanol.

L'analyse RMN montre clairement la transformation du groupe benzoate d'éthyle en alcool benzylique par la disparition, dans le cas de TZ32, des carbones associés au carbonyle et à la chaîne éthyle des groupes benzoates (respectivement 166,60 ppm, 60,76 ppm et 14,36 ppm) et l'apparition d'un signal caractéristique d'un carbone benzylique (62,67 ppm). En RMN  $^1\text{H}$ , un singulet apparaît à 4,38 ppm attribuable aux protons benzyliques alors que le singulet de la chaîne éthyle centrale est préservé à 3,96 ppm ainsi que le massif élargi des méthyles  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  du groupe triazène à 3,06 ppm, confirmant ainsi la bonne compatibilité des unités aryltriazène en présence de  $\text{LiAlH}_4$ . La signature RMN  $^1\text{H}$  du système aromatique est, quant à

elle, très différente puisqu'on ne distingue plus de système AB classique mais un massif unique aux alentours de 7,12 ppm. Dans le DMSO- $d_6$ , les protons des chaînes éthyliques des mono(aryltriazène)s non symétriques TZ12 et TZ22 sont caractérisés par des triplets élargis avec des déplacements quasi inchangés par rapport aux composés non réduits.

Ces modifications structurales sont corroborées par les modifications des spectres d'absorption IR. Ainsi, en passant par exemple de TZ21 à TZ22, la bande à  $1706\text{ cm}^{-1}$  disparaît et un élargissement des bandes du squelette aromatique (doublet centré à  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) est observé. La présence de 2 groupes donneurs en para entraîne également un élargissement des bandes de déformations des CH aromatiques mais les positions restent caractéristiques de ce mode de substitution (fréquence  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ ). La bande  $-\text{N}=\text{N}-$  est plus masquée et sa position est estimée vers  $1402\text{ cm}^{-1}$ .

Ces conditions permettent l'obtention des dérivés benzyliques avec des rendements convenables mais l'inconvénient majeur est un traitement fastidieux des milieux réactionnels lorsque les quantités utilisées sont importantes.

Les aryltriazènes obtenus après réduction sont de bons candidats pour former des monomères copolymérisables dans des formulations photopolymérisables classiques. A partir de ces composés porteurs de 2 ou 3 extrémités hydroxyle, 2 classes de monomères photoréticulables/photodégradables ont été synthétisées. La première est le résultat de la transformation directe des hydroxy terminaux en fonctions méthacrylate et dans la seconde les fonctions méthacrylates sont greffées de part et d'autre du site de clivage via un « espaceur » type uréthane aliphatique.

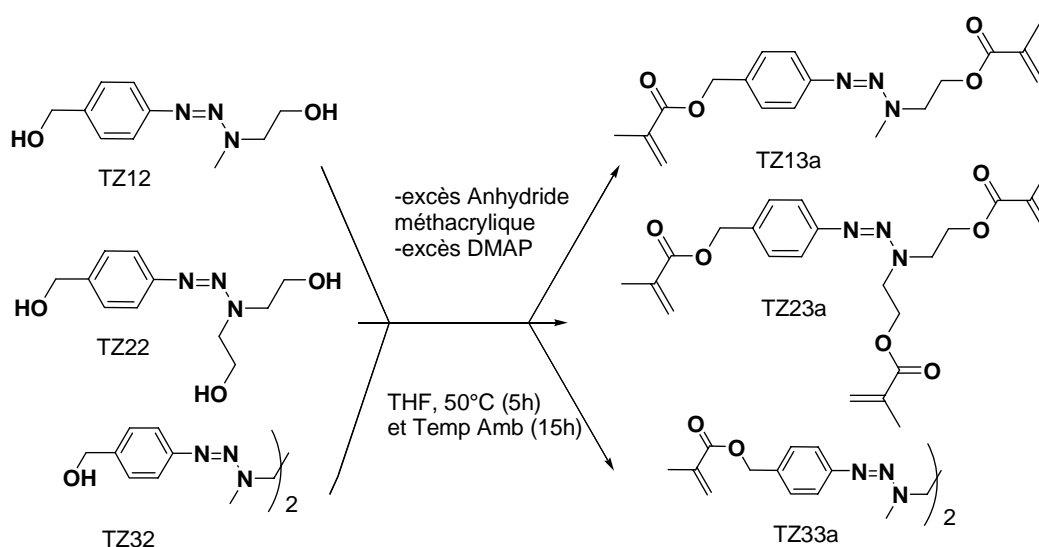
#### **2.1.4. Fonctionnalisation des unités aryltriazène par des méthacrylates (TZ13a, TZ23a et TZ33a) et par des uréthanes méthacrylate (TZ13b et TZ23b)**

##### **2.1.4.a. Synthèse du 1-(4'-méthacrylateméthylphényl)-3-méthyl-3-(2''-méthacrylateéthyl) triaz(1)ène (TZ13a), du 1-(4'-méthacrylateméthylphényl)-3-méthyl-3-(2''-méthacrylateéthyl)triaz(1)ène (TZ23a) et du 1,2-éthane-[1,1'-di(4'-méthacrylateméthyl)phényl-3,3'-diméthyl-]bistriaz(1)ène (TZ33a) :**

La synthèse de polyesters contenant des unités répétitives aryltriazénique a été décrite par Nuyken *et al.*<sup>40,41</sup> avec des rendements de 50-70% et des  $M_n$  de 3000 à 47000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les réactions consistent en des polycondensations de diols aryltriazéniques et de dichlorures d'acyle ou de diacides carboxyliques activés. Elles sont réalisées à température ambiante en

solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou le THF en présence de TEA ou après activation de diacides carboxyliques en diimidazolides. Les polycondensations en présence de TEA ont été effectuées par Nuyken avec environ 1,2 équivalent de TEA par fonction hydroxyle ou chlorure d'acyle. Les premiers essais réalisés au laboratoire, calqués sur ce type de protocole avec le chlorure de méthacryloyle, ont été écartés après quelques tentatives sur TZ32 (présence résiduelle de réactifs triazéniques et de produits de dégradation malgré toutes les précautions prises). L'échec de ce mode opératoire classique reste surprenant; la forte sensibilité des aryltriazènes aux acides protoniques est connue mais le chlorure de méthacryloyle possède *a priori* une réactivité comparable à celle du dichlorure du 5-tert-butyl-isophthaloyle utilisé par Nuyken *et al.*

La synthèse des dérivés aryltriazéniques méthacrylés a donc été réalisée différemment et repose essentiellement sur l'emploi d'anhydride méthacrylique et de 4-diméthylaminopyridine (DMAP).



La DMAP est un agent d'acylation puissant fréquemment combiné avec les anhydrides d'acide comme catalyseur nucléophile<sup>46</sup>, l'intermédiaire tétrahédrique chargé positivement formé avec le groupe acyle de l'anhydride étant très réactif. Cependant, pour éviter toute dégradation des unités photosensibles, la DMAP a généralement été ajoutée en quantité au moins équimolaire à l'anhydride et l'anhydride a toujours été ajouté lentement pour une neutralisation rapide de l'acide méthacrylique. Le piégeage par la DMAP du proton libéré après attaque de l'intermédiaire tétrahédrique par la fonction alcool ( $\text{pK}_a$  DMAP = 9,70 en solution aqueuse) est rapide. Pendant l'addition, la température est fixée à 50°C (faible solubilité des réactifs dans le THF) et la réaction est poursuivie à température ambiante. En dépit de ces conditions, les rendements en produits isolés sont modestes (52-65%). Lors de certains protocoles, comme celui de la synthèse de TZ31a, la pyridine a été ajoutée en excès.

Bien que le rendement (64,8%) soit supérieur à celui des synthèses de TZ32a et TZ33a, il reste à améliorer. Le suivi CCM des réactions montre la formation en faible quantité de sous-produits dégradés. Nous n'avons pas observé une amélioration du rendement en prolongeant la réaction au-delà de 72h. Par ailleurs, lors du traitement du brut réactionnel, il se forme spontanément un gel entraînant une extraction plus difficile. Ce dernier point est un problème auquel nous avons été fréquemment confronté en dépit des précautions. Les rendements sont également sensibles aux quantités utilisées. Ces protocoles opératoires doivent donc être optimisés en vue d'une application industrielle car de simples lavages ne suffisent pas pour isoler les produits et plusieurs chromatographies « flash » coûteuses en solvant et en temps sont nécessaires pour obtenir un composé pur.

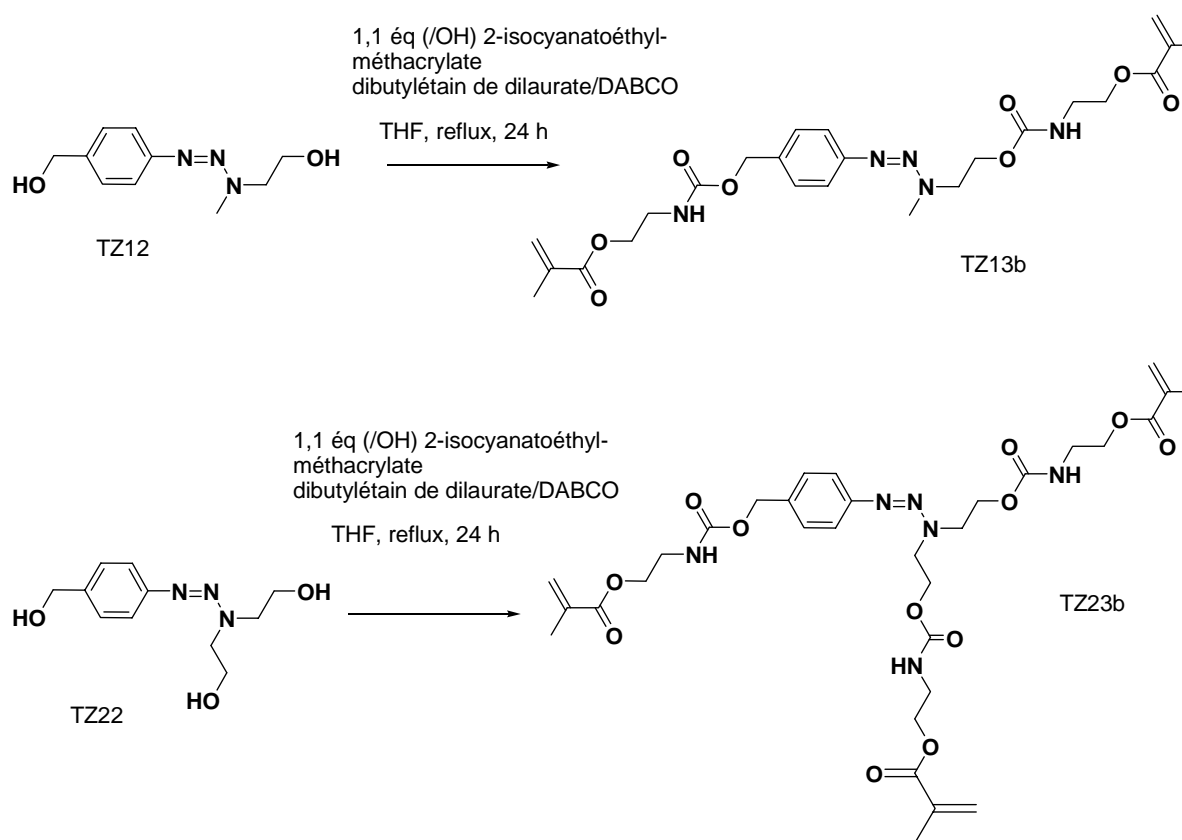
Les structures des produits ont été caractérisées par RMN. L'apparition de signaux autour de 6,10 ppm et 5,55 ppm en RMN  $^1\text{H}$  est la signature classique des protons d'une double liaison méthacrylate. On détecte cependant des déplacements différents suivant que l'estérification est celle d'une position hydroxy benzylique ou éthylique (respectivement 6,14/5,57 ppm et 6,10-5,54 ppm) laissant supposer une réactivité très légèrement différente. Cela se retrouve en RMN  $^{13}\text{C}$  où on trouve une signature spécifique pour chaque carbone de l'unité méthacrylate suivant sa position dans le monomère. Dans les composés TZ31a et TZ32a, les carbones en  $\alpha$  du groupe triazène sont difficiles à détecter. En spectroscopie IR, la disparition des bandes de stretching des OH à  $3400\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de bande de stretching des  $-\text{C}=\text{O}$  conjugué à  $1720\text{-}1714\text{ cm}^{-1}$  est la modification spectrale la plus remarquable.

**2.1.4.b. Synthèse du 1-(4'-(méthacrylate-(2''-aminocarbonyloxyméthyl-éthyl)-phényl)-3-méthyl-3-(oxycarbonylamino-(2'-méthacrylate-éthyl))triaz(1)ène (TZ13b) et du 1-(4'-(méthacrylate-(2''-aminocarbonyloxyméthyl-éthyl)-phényl)-3,3-di-(oxycarbonylamino-(2'-méthacrylate-éthyl))triaz(1)ène (TZ23b) :**

Une deuxième classe de monomères a été préparée ; elle est caractérisée par la présence de segments uréthane aliphatiques. Ce type de structure est présent dans certaines formulations dentaires<sup>45</sup> et dans de nombreuses formulations photopolymérisables. La présence de monomères et/ou pré-polymères « uréthane-acrylate » favorise la cinétique de photopolymérisation et améliore le photovieillissement des revêtements acrylates ou encore l'adhésion des revêtements acrylates sur des supports vinyliques<sup>46,47,48</sup>, par exemple.

Deux monomères, TZ13b et TZ23b, ont été synthétisés selon des protocoles semblables à partir des alcools TZ12 et TZ22, respectivement. La préparation d'uréthane est principalement décrite avec 2 types de catalyseur : amine tertiaire et catalyseur type acide de Lewis à base

d'étain. Les exemples les plus représentatifs sont le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)<sup>49</sup> et le dibutylétain de dilaurate qui sont utilisés pour des polycondensations en masse, en solution ou encore en émulsion<sup>50-55</sup>.



TZ13b et TZ23b ont été préparés en combinant le DABCO et le dibutylétain de dilaurate. La réaction est réalisée au reflux du THF pendant 24 h et les deux monomères sont isolés après chromatographie « flash » sur gel de silice avec des rendements compris entre 67% (TZ23b) et 80% (TZ13b), l'encombrement stérique étant sans doute plus défavorable pour TZ23b. Cependant, la RMN du carbone montre la présence résiduelle d'impuretés (5% mol) qui sont des méthacrylates sans fonction isocyanate. Les monomères TZ13b et TZ23b sont très sensibles à des polymérisations prématurées, y compris en présence de stabilisants de type MEHQ et se dégradent partiellement même en étant conservé au réfrigérateur.

Les fonctions uréthane sont identifiées en IR grâce au « stretching » des NH (R-NH-CO-O-R') à  $3331\text{ cm}^{-1}$  pour TZ13b et entre  $3556$  et  $3285\text{ cm}^{-1}$  (liaisons hydrogène intramoléculaires) et des « bendings » des N-H autour de  $1540\text{ cm}^{-1}$ . En RMN  $^1\text{H}$ , on note l'apparition de triplets élargis caractéristiques des uréthanes autour de 5,25 ppm, ils sont couplés aux protons éthyléniques issus du méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle. Ces derniers donnent 2 massifs de triplets superposés en raison des différents environnements des groupes hydroxyle dans les composés aryltriazéniques précurseurs. Cela se traduit également en RMN  $^{13}\text{C}$  par des

carbonyles uréthane distincts (156,48 ppm hydroxy benzylique et 156,10 ppm hydroxy aliphatique) et des carbones en  $\beta$  des NH qui présentent 2 déplacements très proches (63,62 et 63,45 ppm pour TZ13b). On retrouve aussi les massifs larges des carbones en  $\alpha$  et  $\beta$  de la liaison triazène.

Ces monomères photosensibles di- ou triméthacryliques ont ensuite été formulés avec des comonomères commerciaux classiques pour évaluer leur aptitude au photoclivage dans des matrices solides réticulées.

## 2.2. Synthèse des monomères o-nitrobenzyliques méthacrylés :

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, la deuxième partie est consacrée à la synthèse d'une deuxième famille de monomères photo-réticulables/clivables dont la structure chimique inclut au moins deux unités polymérisables disposées de part et d'autre d'un site de photoclivage 2-nitrobenzylique. Ces travaux ont débuté après que de premières formulations photosensibles à base de monomères aryltriazéniques méthacrylés eurent été testées sans succès. L'unité o-nitrobenzyle a été choisie en raison de sa forte photosensibilité faisant intervenir un mécanisme de photoclivage différent de celui des triazènes (2 entités moléculaires distinctes sont obtenues après clivage).

Il a été montré que différents paramètres structuraux exercent une influence importante sur la cinétique de photolyse du groupe o-nitrobenzyle (cf Chapitre 1) : substitution du cycle aromatique, présence d'un hétéroatome (notamment O ou N) et de groupes stabilisants (notamment CH<sub>3</sub>) en  $\alpha$  du carbone benzylique ou encore si deux groupes nitro sont simultanément placés en ortho du benzyle.

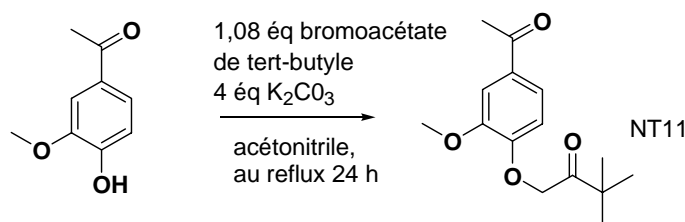
Nous avons imaginé des structures o-nitrobenzyliques qui combineraient une photosensibilité élevée, via un nombre limité d'étapes de synthèse et de purification. Nous nous sommes d'abord intéressés aux dérivés de l'alcool 2-nitrobenzyle.

### 2.2.1. Synthèse d'un dérivé de l'alcool $\alpha$ -méthyl-6-nitrovératryle (NT14) :

Récemment, C. Holmes *et al.*<sup>56</sup> ont étudié des modèles de nouveaux liens o-nitrobenzyliques pour des supports en chimie combinatoire et ont associé un squelette dérivé de l'alcool  $\alpha$ -méthyl-6-nitrovératryle avec un site d'ancrage chimique au support de type acide carboxylique. Des modifications structurales supplémentaires permettent d'envisager la préparation aisée d'un diméthacrylate o-nitrobenzylique,  $\alpha$ -méthylé (NT14).

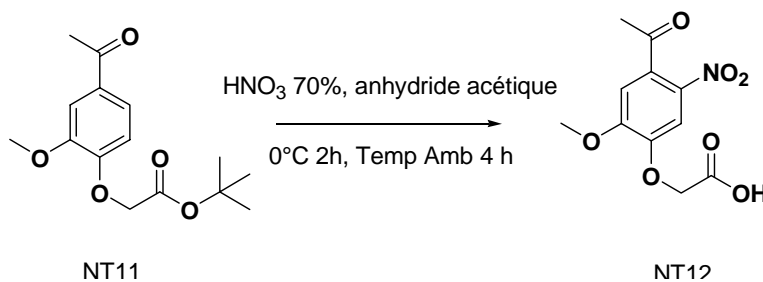


### 2.2.1.a. Synthèse du (4-acétyl-2-méthoxyphénoxy)acétate de tert-butyle (NT11) :



La synthèse du précurseur de NT14 débute par l'alkylation de l'acétovanillone, un composé peu coûteux, par le bromoacétate de tert-butyle. Cette étape est conduite classiquement dans l'acétonitrile au reflux en présence de  $K_2CO_3$ . Lorsque les quantités utilisées sont importantes, la conversion de l'acétovanillone n'est pas totale, ce qui nécessite une phase d'extraction à l'aide d'une solution saturée de  $NaHCO_3$  avant réprécipitation dans l'hexane. Les rendements sont de l'ordre de 90% alors que les conditions de Holmes (DMF anhydre,  $K_2CO_3$ , température ambiante, 48h) présentaient une cinétique plus lente et une conversion faible après le temps recommandé. La présence du groupe acétate de tert-butyle est mise en évidence par l'apparition de bandes d'absorption IR caractéristiques (comme la bande de « stretching » du carbonyle ester à  $1744\text{ cm}^{-1}$  et deux nouvelles bandes de « stretching » d'alkylaryléther (s à  $1249\text{ cm}^{-1}$  et as à  $1030\text{ cm}^{-1}$ ). La RMN  $^{13}C$  montre également l'apparition d'un carbone secondaire à 82,6 ppm correspondant à l'éther acétate.

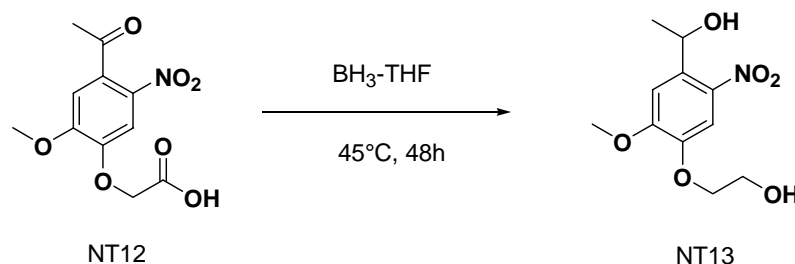
### 2.2.1.b. Synthèse de l'acide (4-acétyl-2-méthoxy-5-nitrophénoxy)acétique (NT12) :



La protection du phénol, réalisée lors de la première étape (NT11), est nécessaire une nitration sélective du cycle aromatique car il existe deux principaux sites d'attaque électrophile, le site recherché en ortho de la cétone et le site en méta. L'introduction du groupe acétate de tert-butyle volumineux suffit, dans les conditions proposées par Holmes, pour réaliser une nitration sélective avec un assez bon rendement (69%). Ces conditions doivent être suffisamment douces (agent nitrant : acide nitrique 70% / anhydride acétique, température  $0^\circ C$  pendant 2h et température ambiante pendant 4h) et la réaction doit être arrêtée suffisamment tôt pour empêcher la formation de produits dinitrés. Au cours de la réaction, l'ester de tert-butyle est hydrolysé en acide ce qui impose une purification par recristallisation à froid dans un mélange eau / 1,4-dioxane et dans l'eau distillée pour le résidu.

Les modifications structurales dues au groupe  $\text{NO}_2$  se traduisent par des bandes caractéristiques en IR à  $1526\text{ cm}^{-1}$  et  $1340\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$  stretching), et  $1731\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$  acide carboxylique, déplacement de la bande de l'ester à  $1744\text{ cm}^{-1}$ ) alors que la bande à  $1699\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$  cétone) est préservée. On constate également l'apparition de bandes à  $3550\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$  et  $3240\text{-}3140\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des bandes de « stretching » des OH d'un acide carboxylique (OH libres et de dimères) associé l'hydrolyse de l'acétate de tert-butyle ainsi que la disparition des bandes à  $1164$  et  $1146\text{ cm}^{-1}$ . En RMN  $^1\text{H}$ , les deux singulets aromatiques ( $7,58$  et  $6,70\text{ ppm}$ ) indiquent la mononitration du cycle aromatique en ortho de la cétone et non en méta (dans ce cas l'un des protons aurait été plus fortement déblindé). Une étude 2D montre également que seul l'un des protons aromatiques est couplé avec le carbonyle de la cétone.

### 2.2.1.c. Synthèse du 1-(4-(2'-Hydroxyéthoxy)-5-méthoxy-2-nitro-phényl)-éthanol (NT13) :

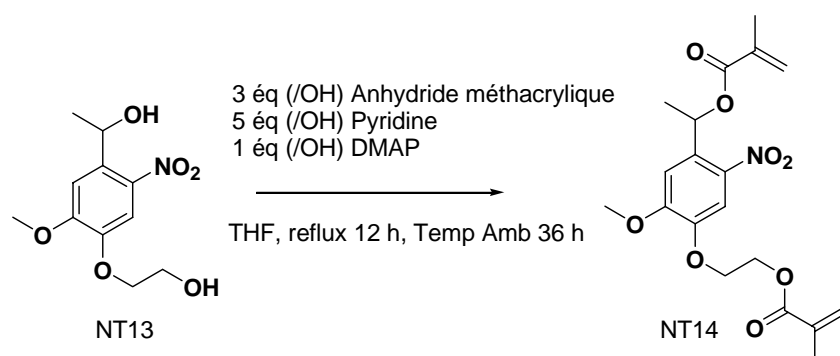


Dans l'optique de disposer d'un monomère répondant à nos conditions structurales, le composé NT12 a été réduit au niveau de la cétone aromatique et de l'acide. L'agent réducteur doit être compatible avec le groupe nitro aromatique et réduire les 2 sites simultanément. Un excellent réducteur d'acide carboxylique est par exemple  $\text{LiAlH}_4$  ; mais il est probable que cet agent attaque le groupe nitro pour le réduire en amine ou provoquer un couplage azoïque (bien que les dérivés nitrés soient parmi les plus inertes aux hydrures métalliques et leur réduction complète requièrent des conditions drastiques comme la présence de dérivés de métaux de transition). Comme les dérivés nitro aromatiques sont insensibles aux borohydrures et aux boranes<sup>57</sup>, l'utilisation de  $\text{BH}_3$  solvate avec le THF ou  $\text{Me}_2\text{S}$  s'est donc imposée.  $\text{BH}_3\text{-THF}$  réduit les acides carboxyliques à froid<sup>58</sup> et les alkylphénylcétones<sup>58</sup>, mais dans notre cas, la réaction a dû être conduite à  $45^\circ\text{C}$  : après 72h, la fonction cétone n'est pas totalement convertie à température ambiante et il est nécessaire de chauffer à  $45^\circ\text{C}$  pendant 48h. Le suivi en CCM (éluant EP/EAcé/EtOH 85 mL / 15 mL / 10 mL) montre cependant la formation de produits de dégradation plus polaires que NT13 (séparation par chromatographie).

Le produit de réduction est aisément caractérisé notamment par RMN : disparition des signaux du  $\text{CH}_3$  (singulet  $2,49\text{ ppm}$ ) de la méthylarylcétone et du  $\text{CH}_2$  ( $4,89\text{ ppm}$ ) en  $\alpha$  de

l'acide carboxylique. Ils sont respectivement remplacés par un doublet à 1,6 ppm (alcool benzylique secondaire) et par un triplet à 4,19 ppm couplé à un second triplet à 4,03 ppm (apparition d'une chaîne éthyle). La fonction nitro est préservée comme en témoignent les bandes IR à  $1515\text{ cm}^{-1}$  (déplacement vers des fréquences plus faibles caractéristique d'un groupe donneur en ortho) et  $1334\text{ cm}^{-1}$ . De plus, plus aucune bande de stretching ( $\text{-C=O}$ ) n'est détectable alors qu'une intense bande d'absorption à  $3483\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du « stretching » des OH est présente.

#### 2.2.1.d. Synthèse du méthacrylate du 1-[4-(2'-(2''-méthyl-acryloyloxy)-éthoxy)-5-méthoxy-2-nitro-phényl]-éthyle (NT14) :



La dernière étape est réalisée en présence d'un excès d'anhydride méthacrylique et de pyridine. La quantité de DMAP utilisée est équimolaire contrairement à Holmes qui a réalisé l'acétylation d'un alcool o-nitrobenzylique secondaire dérivé de NT12 avec une quantité catalytique (pas d'amélioration notable sur le rendement). Le produit formé est facilement sujet à une polymérisation spontanée même en présence de stabilisant (hydroquinone) ce qui a limité par la suite les quantités disponibles. Notons que nous avons effectué, ultérieurement d'autres expériences (synthèses, photopolymérisation) qui laissent penser que les composés o-nitrobenzyliques que nous avons synthétisés sont susceptibles d'interagir avec des bases fortes ou des nucléophiles puissants (alcolate, amine tertiaire...). D'autres conditions seraient peut être plus appropriées pour réaliser ces estérifications comme par exemple l'emploi d'acide méthacrylique en présence de DCC.

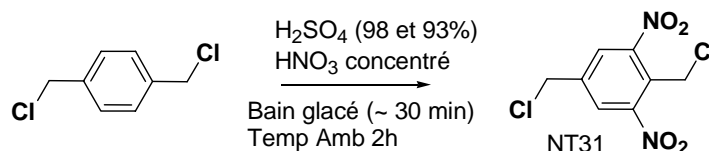
En spectroscopie IR, on retrouve les bandes du groupe nitro ( $1522$  et  $1334\text{ cm}^{-1}$ ) et de nouvelles bandes caractéristiques des méthacrylates ( $\text{C=O}$  stretching à  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C=C}$  stretching (conjugué) à  $1635\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{C-(C=O)-O}$  stretching à  $1164\text{ cm}^{-1}$ ) tandis qu'il n'y a plus de stretching des OH. Les deux unités méthacrylate ont des signatures différentes en RMN  $^1\text{H}$  ce qui peut indiquer une réactivité un peu différente ( $6,18$ - $5,62$  et  $6,12$ - $5,59$  ppm, respectivement) comme dans le cas de certains monomères triazéniques. Les déplacements

chimiques des carbonyles (167,16 et 166,03 ppm) et des carbones des doubles liaisons conjuguées (135,82-134,16 ppm et 126,24-125,72 ppm) sont également différents.

Dans le Chapitre 1, nous avons présenté des matériaux « photoresists » positifs et électrodéposables<sup>59</sup> comportant des unités photoclivables de type 2,6-dinitro-p-xylène et 2,5-dinitro-p-xylène. La photosensibilité des o-nitrobenzyles est accrue lorsqu'un second groupe nitro est adjacent à un des sites benzyliques, le pic de sensibilité étant de surcroît déplacé vers des longueurs d'onde plus grandes (jusqu'à 365 nm). Nous avons également estimé que la présence de 2 groupes nitro en ortho devrait permettre de palier, au moins en partie, les éventuels problèmes conformationnels en phase rigide. C'est pourquoi nous avons essayé de concevoir des diméthacrylates comportant un groupe photosensible 2,6-dinitrobenzylique.

## 2.2.2 Synthèse d'un dérivé diméthacrylate 2,6-dinitrobenzylique (NT33):

### 2.2.2.a. Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis(chlorométhyl)benzène (NT31) :

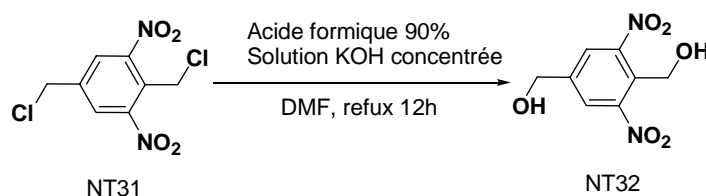


Le dérivé dinitré du  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-p-xylène a été préparé selon le procédé décrit par McMurdie *et al.*<sup>60</sup>. Les conditions de nitration doivent être suffisamment fortes pour favoriser la formation du composé dinitré 2,6. Une variante possible consiste à utiliser un mélange d'acide sulfurique (94%), d'acide nitrique concentré et d'oléum (acide sulfurique > 98%) en opérant à température ambiante pendant au moins 2h par ajouts successifs de l' $\alpha,\alpha'$ -dichloro-p-xylène. Une seconde variante fait intervenir une solution initiale de l' $\alpha,\alpha'$ -dichloro-p-xylène dans du dichlorométhane à 40°C qui est concentrée au cours de la réaction après ajout d'une solution à base d'acide nitrique concentré. Les deux variantes conduisent à des rendements semblables mais la première est moins hasardeuse. Plusieurs produits se forment, dont un majoritaire, et précipitent (CCM EP/EAcé 85 mL/15 mL). Le produit dinitré 2,6 est récupéré après une série de recristallisation dans l'éthanol et plusieurs lavages ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et pentane). Il est possible d'obtenir un rendement meilleur que celui obtenu (70,4%) en effectuant une chromatographie « flash » sur le résidu solide.

Le composé NT31 a été caractérisé en RMN  $^1\text{H}$ . On note l'apparition d'un singulet à 8,13 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) correspondant aux 2 protons aromatiques symétriques et les protons benzyliques présentent, comme attendu, deux déplacements distincts à 5,03 et 4,68 ppm. La présence du

groupe nitro est également confirmée par l'apparition de bandes fortes à  $1526\text{ cm}^{-1}$  et  $1351\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie IR.

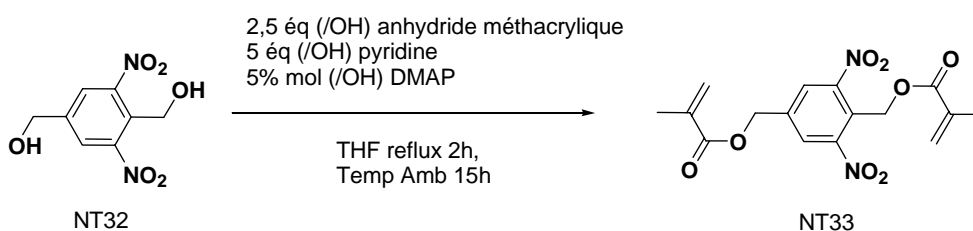
### 2.2.2.b. Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis(hydroxyméthyl)benzène (NT32) :



Afin d'envisager une fonctionnalisation par des groupes méthacrylate, nous avons préparé l'intermédiaire 2,6-dinitro-1,4-bis(hydroxyméthyl)benzène. Là encore, le protocole de McMurdie *et al.*<sup>62</sup> a été suivi. Il consiste à traiter au reflux le dérivé dinitro  $\alpha, \alpha'$ -dichloré NT31 avec le formate de potassium préparé *in situ* à partir d'acide formique dans le DMF et d'une solution aqueuse de potasse. En fin de réaction, le mélange est hydrolysé par ajout de  $\text{NaHCO}_3$  et le produit est finalement obtenu par recristallisation dans l'eau distillée (rendement inférieur à celui publié par McMurdie).

En spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , le spectre du composé NT32 est semblable à celui du composé NT31, hormis l'apparition d'un signal très élargi à 4,68 ppm ( $\text{DMSO-d}_6$ ) attribuable aux protons hydroxyle benzyliques dont la présence est mise en évidence par l'apparition de bandes IR à  $3470\text{ cm}^{-1}$  et à  $1031\text{ cm}^{-1}$  et par les déplacements plus élevés des 2 carbones benzyliques.

### 2.2.2.c. Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis(méthacryloyloxyméthyl)benzène (NT33) :



Nous avons pensé transformer le composé NT32 obtenu précédemment en diméthacrylate, en présence d'anhydride méthacrylique et de pyridine, avec de la DMAP en quantité catalytique. Cette réaction donne le composé attendu NT33, mais il est accompagné de produits monofonctionnalisés qu'il est difficile d'éliminer par chromatographie sur gel de silice et le rendement est médiocre (36%). Les dérivés 2,6-dinitro-1,4-méthylbenzènes sont très sensibles

à la présence de nucléophiles forts tels que des alcoolates ou des bases telle que la TEA. La pyridine, beaucoup moins agressive, diminue la formation de sous-produits.

Le composé NT33 est caractérisé en RMN par des protons vinyliques qui résonnent respectivement à 6,21-5,69 ppm et 6,01-5,53 ppm. On note par ailleurs l'apparition de bandes IR caractéristiques des méthacrylates à 1321, 1294, 1166  $\text{cm}^{-1}$ .

Malheureusement, il a été impossible de copolymériser ce composé par voie radicalaire photoamorcée en présence d'Irgacure 819 (cf Chapitre 4 pour le descriptif de ce produit) ou thermoamorcée avec de l'AIBN avec des méthacrylates ou le divinylbenzène. Des études menées notamment par Gyöngyhalmi *et al*<sup>61</sup>. ont montré le caractère retardateur de dinitrobenzènes (ortho-dinitro et para-dinitro) dans la polymérisation radicalaire du styrène ou du p-méthylstyrène. Le 1,3,5-trinitrobenzène exerce, quant à lui, un effet inhibiteur moyen mais dans le cas du styrène et du p-méthylstyrène, la période d'inhibition est suivie d'une cinétique de polymérisation dont la vitesse reste inférieure à la vitesse de polymérisation en l'absence de dérivés nitrés. Plus précisément, des formulations comportant 35% de NT33, 12% de PEGDMA (ou du diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé), 53 % de TEGDMA et 2% massiques d'AIBN ou 10% de NT33, 90% de divinylbenzène (mélange d'isomères, 80%) et 1% massiques d'AIBN, ne donnent aucune polymérisation dans tous les cas, lorsqu'elles sont placées dans une étuve à 140°C pendant 30 min. Après 3h, on observe pour les formulations à base de méthacrylates la formation de grumeaux et toujours aucune copolymérisation avec le divinylbenzène. Le composé NT33 semble donc exercer un effet inhibiteur très fort dans le cas du divinylbenzène et retardateur fort dans le cas des méthacrylates.

Cette inhibition est sans aucun doute liée au caractère très fortement accepteur du dérivé dinitro. Gyöngyhalmi *et al*. ont montré que le coefficient stoechiométrique des composés nitro aromatiques, c'est-à-dire le nombre de radicaux susceptibles d'être théoriquement piégés par un site nitro, est de 4 en accord le mécanisme proposé suivant (cf schéma (2-1)).

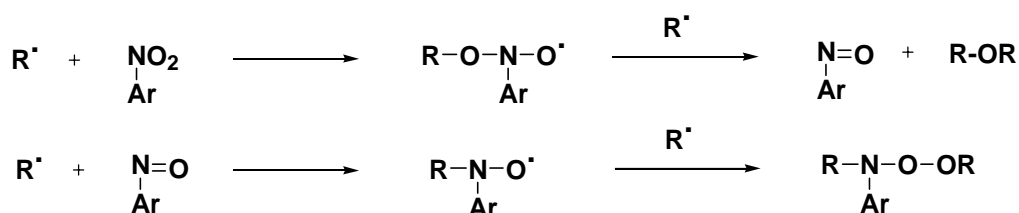


Schéma (2-1) : Mécanisme d'inhibition lors de la polymérisation radicalaires de dérivés styréniques par des composés de type dinitro aromatiques

Le groupe 2,6-dinitro-1,4-méthylbenzène reste néanmoins, comme nous le verrons dans le chapitre 4, une unité photosensible pertinente pour notre projet. Pour ce faire, nous avons conçu deux nouvelles approches qui permettraient en définitive de mieux tirer profit de cette unité, l'une est développée dans le Chapitre 3 et l'autre fait appel à une polymérisation cationique (où les unités polymérisables sont des époxydes aliphatiques<sup>62</sup>). Les photopolymérisations cationiques seraient en effet amorcées par photogénération d'acide<sup>63</sup> dans la composition photosensible, conditions dans lesquelles les unités o-nitrobenzyles sont parfaitement stables. Cette approche, qui présente un intérêt théorique, ouvre par ailleurs un large champ d'applications bien que les formulations époxyde ne représentent encore qu'environ 13% du marché global des revêtements polymères photoréticulés par UV/Visible et EB.

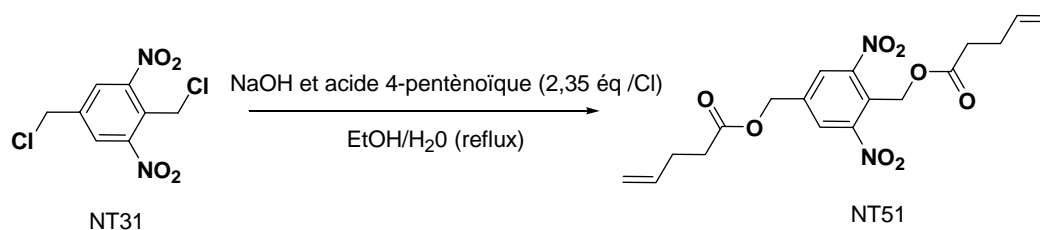
### **2.3. Synthèse d'un dérivé diépoxyde 2,6-dinitrobenzylique (NT52):**

#### **2.3.1. Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis(pent-4'-énoyloxyméthyl)benzène (NT51) :**

Plusieurs approches ont été tentées pour préparer un dérivé 2,6-dinitrobenzylique, notamment en ce qui concerne l'éthérisation des positions benzyliques du 1,4-bis(chlorométhyl)benzène par l'alcool allylique. Les voies classiques type éthérisation de Williamson avec formation de l'alcoolate allylique ont été des échecs en conduisant immédiatement à des milieux réactionnels très noirs que nous n'avons pas pu caractériser et purifier. Des modes opératoires utilisant l'éthérisation par catalyse à transfert de phase n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Nous avons opté pour un protocole utilisant un produit commercial, l'acide 4-penténoïque. Après estérification du composé NT31 en NT51, les positions oléfiniques terminales sont oxydées pour former un diépoxyde (composé NT52). Dans la structure NT52, les fonctions époxydes sont plus éloignées du cycle aromatique déficient en électron que dans une structure éventuelle obtenue par éthérisation (avec l'alcool allylique) du composé NT31, cette situation ne peut que favoriser la « polymérisabilité » des fonctions époxydes, notamment déterminée par la capacité à stabiliser le carbocation se propageant au cours de la réaction en chaîne.

Nous avons trouvé qu'une façon intéressante d'estérifier les positions benzyliques consistait à utiliser le protocole de Reichmanis *et al.*<sup>64</sup> où des triméthylacétates de dérivés de l'alcool 2-nitrobenzylique ont été synthétisés à partir des bromures de 2-nitrobenzyles correspondants et du sel de sodium de l'acide triméthylacétique.

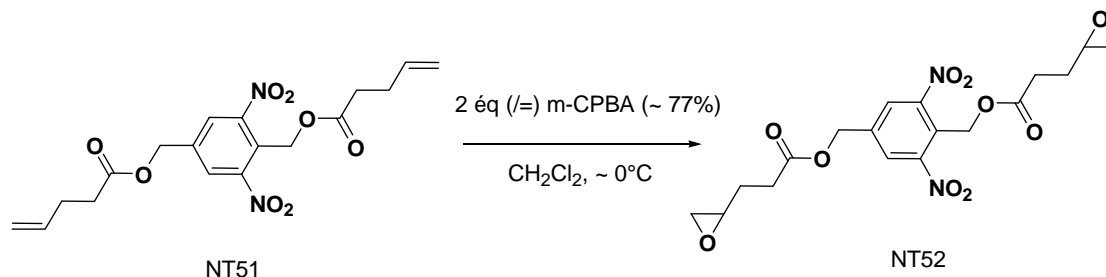


Nous en avons modifié les conditions opératoires de manière à améliorer le rendement, en particulier en opérant avec un excès d'acide 4-penténoïque. Dans ce cas, la disubstitution dinitro du cycle aromatique favorise l'attaque de la position 2,6-dinitrobenzyle. Bien que la réaction soit conduite au reflux d'un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O en préparant le sel de sodium, la conversion des deux positions benzyliques n'est pas totale. En dépit d'un rendement en deçà de 50%, ce protocole permet toutefois la synthèse de NT51 en deux étapes à partir de l' $\alpha,\alpha'$ -dichloro-p-xylène. La synthèse a également été réalisée avec un excès de chlorure de 4-penténoyle dans la pyridine comme solvant, mais le rendement de cette étape avoisine 50% avec obligation de passer par NT32 et d'utiliser le chlorure de 4-penténoyle plus coûteux.

Le composé NT51 a été caractérisé par RMN. En proton, outre les signaux habituels de l'unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène, on observe les signaux décalés des protons portés par les deux squelettes 4-penténoyle en raison de la dissymétrie structurale. Cette différence est aussi observée pour les protons vinyliques (5,89 ppm contre 5,66 ppm pour les positions vinyliques substituées, par exemple). Les déplacements chimiques des carbones de ces 2 moitiés sont également tous distincts.

En spectroscopie IR, des bandes intenses apparaissent et masquent une partie des bandes du squelette aromatique. On observe les bandes des groupes nitro (1545, 1352, 875 cm<sup>-1</sup>), des bandes d'ester (1742, 1238, 1155 cm<sup>-1</sup>) ainsi que des bandes caractéristiques des oléfines (C=C « stretching » à 1643 cm<sup>-1</sup>, C-H « bending » hors du plan à 995 et 917 cm<sup>-1</sup>).

### 2.3.2. Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis(3'-oxiranylpropionyloxyméthyl)benzène (NT52) :



Le composé NT51 a ensuite été époxydé pour former le composé NT52. Pour ce faire, nous avons opéré en employant des conditions classiques<sup>65,66</sup> qui consistent à traiter le composé NT51 en présence d'un excès de m-CPBA dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à froid (2 équivalents), puis en



laissant le milieu revenir à température ambiante pendant une nuit. Le produit est isolé simplement après lavage du brut avec une solution saturée de carbonate de sodium avec un rendement de 91 %. D'autres conditions opératoires (combinaison de m-CPBA et de carbonate de sodium dans le milieu réactionnel ou emploi de magnésium monopéroxyphthalate en conditions hétérogènes ou en catalyse à transfert de phase) aboutissent à des dégradations ou à un mélange initial resté intact.

L'oxydation des doubles liaisons est clairement mise en évidence en RMN du proton par la disparition des protons vinyliques et par l'apparition de signaux dont les couplages sont complexes (carbone asymétrique de chaque cycle oxirane monosubstitué). Ainsi les protons en  $\beta$  de chacun des carbonyles sont distincts et produisent 3 multiplets à 2,05 ppm, 1,88 ppm et 1,72 ppm (complexité augmentée par la dissymétrie de l'unité photosensible). En RMN  $^{13}\text{C}$ , les signaux des carbones vinyliques (carbones quaternaires autour de 136 ppm et secondaires autour de 115 ppm) disparaissent du spectre et de nouveaux pics apparaissent, caractéristiques de cycles oxirane, respectivement des signaux de carbones primaires autour de 51 ppm et secondaires à 47 ppm. En spectroscopie IR, ces modifications structurales sont totalement confirmées par la disparition des bandes de « stretching » des liaisons vinyliques à  $1643\text{ cm}^{-1}$  et de C-H « bending » hors-du-plan à  $995$  et  $917\text{ cm}^{-1}$  qui sont remplacés par de nouvelles bandes de « stretching » des cycles oxiranes  $916\text{ cm}^{-1}$ ,  $899\text{ cm}^{-1}$ ,  $858\text{ cm}^{-1}$  et  $837\text{ cm}^{-1}$ .

Dans certains de nos essais de préparation du composé NT52, des débuts de gélification sont intervenus ce qui montre que ce monomère est polymérisable mais nous verrons par la suite que nous avons également rencontré des problèmes relatifs à sa photopolymérisation.

## 2.4. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé successivement la synthèse de monomères aryltriazéniques di- ou triméthacryliques possédant un groupe donneur en position para de l'unité triazène, la synthèse de monomères diméthacryliques contenant une unité photoclivable de type 2-nitrobenzylique et la préparation d'un dérivé 2-nitrobenzylique, doté de 2 fonctions époxyde de part et d'autre du site de clivage.

La principale difficulté récurrente pour préparer les monomères méthacryliques d'aryltriazène est la dernière étape où les fonctions hydroxyle des précurseurs photosensibles doivent être estérifiées pour donner des méthacrylates. Les composés sont obtenus avec des rendements moyens qui nécessiteront une optimisation future des protocoles en vue d'une application industrielle. Les dérivés uréthane (TZ13b et TZ2b) de ces aryltriazènes ont été préparés avec des rendements plus satisfaisants mais des problèmes de stabilité à moyen terme demeurent

(rougissements). Dans les deux cas, les composés sont sujets, malgré la présence de stabilisants (type MEHQ), à des polymérisations spontanées très pénalisantes.

Diverses variantes structurales de l'unité 2-nitrobenzylique ont été obtenues à partir de protocoles décrits dans la littérature que nous avons adaptés à nos systèmes. Le monomère NT14, dérivé  $\alpha$ -méthylé de l'alcool 2-nitrovératryle, a ainsi pu être préparé en quatre étapes avec des rendements satisfaisants et il nous faudra répéter cette synthèse dans le futur pour disposer de quantités plus importantes de ce composé nécessaire à son évaluation dans les résines photopolymérisables. Nous avons également pu mettre en œuvre, en 3 étapes, la synthèse du composé NT33 qui possède une unité photoclivable de forte photosensibilité. L'inaptitude totale de ce composé à polymériser par voie radicalaire résulte de la nature fortement attractrice des groupes aromatiques dinitro qui agissent comme pièges à radicaux. NT33 ne trouvera donc pas d'application pour un système photo-réticulables/déréticulables.

Pour autant, si ce dernier exemple d'unité photosensible n'est pas compatible avec un mécanisme radicalaire en chaîne, il n'y a *a priori* aucune incompatibilité avec un mécanisme de polymérisation cationique en chaîne et c'est pourquoi nous avons désiré évaluer le comportement de cette unité photosensible incorporée dans un réseau polymère obtenu par copolymérisation statistique avec d'autres co-monomères époxydiques. Nous avons pu mettre au point une voie d'accès à un composé 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène porteur d'extrémités époxyde en partant de composés commerciaux et en un nombre limité d'étapes (3).

## Références

---

1. N. Moszner, U. Salz, *Prog. Polym. Science*, 2001, 26, 535
2. S.B. Mitra, US Patent *US 5,130,347*, 1992, Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M).
3. S.B. Mitra, US Patent *US 5,154,762*, 1992, Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M).
4. A. Wan, A. Yap, G. Hastings, *J. Biomed. Mat. Res.*, 1999, 48, 700
5. J. Manhart, K.H. Kunzelmann, H.Y. Chen, R. Hickel, *J. Biomed. Mat. Res.*, 2000, 53, 353
6. S. Schrinker, M.H. Dotrong, Y. Huang, B.M. Culbertson, *Polym. Adv. Technol.*, 2001, 12, 387
7. S.B. Mitra, B. Wang, S.M. Rozzi, T.R. Clark, *Polym. Adv. Technol.*, 2001, 12, 380
8. R.L. Bowen, US Patent *US 3,066, 112*, 1962
9. R.L. Bowen, US Patent *US 4,215,033*, 1980, American Dental
10. C. Angeletakis, US Patent *US 6,300,390 B1*, 1991, Kerr Corporation
11. J.W. Stansbury, Dental Resins Based on Fluorinated Monomers and Oligomers, Dental and Medical Materials, <http://www.msel.nist.gov/structure/polmers/techactv97/damm.html>
12. E. Klemm, T. Schulze, *Acta. Polym.*, 1999, 50, 1
13. N. Moszner, F. Zeuner, T. Völkel, V. Rheinberger, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, 2173
14. R.G. Fayter, US Patent, *US 4,321,406*, 1982, Emery Industries, Inc.
15. N. Moszner, F. Zeuner, T. Völkel, U. K. Fischer, V. Rheinberger, *J. Applied Polym. Sci.*, 1999, 72, 1775
16. F. Sanda, J. Murata, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1998, 36, 2037
17. N. Moszner, T. Völkel, U.K. Fischer, V. Rheinberger, *Macromol. Rapid Comm.*, 1998, 20, 33
18. T. Okazaki, F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1997, 35, 2487
19. F. Sanda, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 2000, 39, 265
20. V. Rheinberger, N. Moszner, U. Salz, T. Völkel, US Patent *US 5,703,249*, 1997, Ivoclar Vivadent AG
21. N. Moszner, T. Völkel, V. Rheinberger, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 749
22. I. Cho, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1991, 12, 141
23. I. Cho, M. S. Gong, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Edition*, 1982, 20, 361
24. F. Zeuner, N. Moszner, V. Rheinberger, *J. Prakt. Chem.*, 1995, 337, 478
25. J. Stebani, O. Nuyken, A. Wokaum, T. Lippert, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1993, 365
26. O. Nuyken, J. Stebani, T. Lippert, A. Wokaum, A. Stasko, *Macrom. Chem. and Physics.* 1995, 196, 751
27. O. Nuyken, U. Dahn, W. Ehrfeld, V. Hessel, K. Hesch, J. Landsiedel, J. Diebel, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 485
28. J. Stebani, O. Nuyken, P. Sluka, P. Finckh, US Patent *US 5,770,685*, Boehringer Mannheim GmbH, 1998
29. Hegarty, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Part 2, Patai, 1978, 545-551, Wiley
30. R. Bolton, G. H. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, 1986, 15, 261
31. P.M. Gannett, T. Lawson, B. Toth, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1015
32. J.F. Bunnett, H. Takayama, *J. Org. Chem.*, 1968, 33, 1924
33. M.P. Doyle, W.J. Bryker, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 1572
34. S. Schunk, D. Enders, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 8034

35. S. Schunk, D. Enders, *Org. Lett.*, 2000, 2, 907
36. J.C. Nelson, J.K. Young, J. S. Moore, *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 8160
37. R. Lazny, M. Sienkiewicz, S. Bräse, *Tetrahedron*, 2001, 57, 5825
38. N.P. Marullo, C.B. Mayfield, E.H. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 66, 510
39. M.H. Akhtar, R.S. McDaniel, M. Feser, A.C. Oehlschlager, *Tetrahedron* 1968, 24, 3899
40. O. Nuyken, U. Dahn, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1997, 35, 3017
41. N. Hoogen, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 2000, 38, 1903
42. F.L. VanMiddlesworth, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 5019
43. J. Barrio, N. Satyamurthy, H. Ku, M. E. Phelps, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1983, 443
44. Höfle, Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, 17, 569
45. P. Dorsch, Composite Filling Materials, Ivoclar-Vivadent Report, No5, February 1990, Ivoclar AG (FL-9494 Schaan, Liechtenstein)
46. Adhesion Promoters for UV/EB Curable Pressure Sensitive Adhesives, Sartomer Technical Litterature, 2003, Sartomer Company, <http://www.sartomer.com/wpapers/5052.pdf>
47. The Influence of Urethane Acrylate Molecular Weight and Structure on Accelerated Weathering, Sartomer Technical Litterature, 2003, Sartomer Company, <http://www.sartomer.com/wpapers/5060.pdf>
48. New Developments in oligomers for Ultraviolet Curable PSA Applications, Sartomer Application Bulletin, 2003 Sartomer Company, <http://www.sartomer.com/wpapers/4203.pdf>
49. V. Kalliyana Krishnan, P.P. Lizymol, S.P. Nair, *J. Applied Polym. Sci.*, 1999, 74, 735
50. T. Francis, M. P. Thorne, *Canad. J. Chem.*, 1976, 54, 26
51. K. Gorna, S. Polowinski, S. Gogolewski, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 156
52. S. Luo, H. Tan, J. Zhang, Y. Wu, F. Pei, X. Meng, *J. Applied Polym. Sci.*, 1997, 65, 1217
53. S. Wong, K. Frisch, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1985, 24, 2867
54. A. Nishio, A. Mochizuki, J. Sugiyama, K. Takeuchi, M. Asai, K. Yonetake, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39, 416
55. A. Nishio, A. Mochizuki, J. Sugiyama, K. Takeuchi, M. Asai, K. Yonetake, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38, 2106
56. C. Holmes, *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 2370
57. B.E. Marynoff, D. F. Mc Comsey, S. O. Nortey, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 355
58. H.C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron*, 1979, 35, 567
59. N.D. McMurdie, US Patent *US 6,100,008*, 2000, PPG Industries Ohio, Inc.
60. N.D. McMurdie, D.E. Rardon, C.F. Kahle, R.O. Kollah, G.J. McCollum, US Patent *US 5,600,035*, 1997, PPG Industries Ohio, Inc.
61. I. Gyöngyhalmi, T. Földes, F. Tüdos, *Eur. Polym. J.*, 31, 1995, 45
62. S.P. Pappas, Radiation Curing, Science and Technology, Ed. S. P. Pappas, 1992, Plenum Press, N. Y.
63. J.-P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, p. 102, 1995, Ed. Hanser, N. Y.
64. E. Reichmanis, R. Gooden, C.W. Wilkins, J. H. Schonhorn, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1983, 21, 1075
65. W.H. Rastetter, T.J. Richard, Lewis, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 3163
66. L. Fieser and M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1 p. 136., 1967, Ed. By Wiley, N. Y.



---

### 3. Synthèse et Caractérisation de Prépolymères Photoclivables

---

### 3. Synthèse et Caractérisation de Prépolymères Photoclivables :

---

Nous nous sommes aussi intéressés à l'élaboration de structures « prépolymères » de type oligomère ou polymère comportant à leurs extrémités des fonctions polymérisables. De telles structures sont d'usage dans des formulations dentaires commerciales<sup>1,2</sup> et font l'objet de recherches intenses pour être intégrées dans des formulations photopolymérisables destinées à des applications de surface<sup>3-14</sup> ou en dentisterie<sup>15-18</sup>. Parmi celles-ci, les prépolymères hyper-ramifiés ont reçu une attention plus particulière en raison de leurs propriétés particulières<sup>19,23</sup> résultant de l'association d'une structure dense dotée de multiples extrémités fonctionnalisables à une chute des enchevêtrements de chaînes et de la viscosité.

Dans le domaine dentaire, les prépolymères hyper-ramifiés pluriméthacrylates ont un triple intérêt : ils sont très réactifs, utilisables dans des formulations conventionnelles grâce à leur viscosité plus faible comparée aux structures polymères linéaires analogues, et permettent une réduction du retrait de la formulation dans laquelle ils entrent. Ce retrait accompagne la polymérisation radicalaire des dérivés méthacryliques. C'est un point crucial dans l'art dentaire car le retrait et la fragilisation des composites réticulés liés au « stress »<sup>24,25</sup> interne résiduel après photopolymérisation sont conjointement responsables d'un écart entre le composite et la cavité dentaire à restaurer et/ou de microfissures apparaissant au cours de la vie du matériau. Ces deux événements non-souhaités rendent possible l'infiltration de bactéries et l'apparition ou le retour de caries après soins dentaires.

La synthèse de prépolymères photosensibles à structures hyper-ramifiées portant à leurs extrémités des fonctions méthacrylate est décrite dans ce chapitre. Ces composés ont été synthétisés dans le but de créer des réseaux polymères présentant, en certaines zones régulièrement réparties, des unités photosensibles en grand nombre potentiellement associées aux chaînes du réseau par plusieurs nœuds de réticulation. Le schéma généralement retenu<sup>26</sup> qui décrit les réactions de réticulation fait intervenir une première étape où monomères et/ou prépolymères plurifonctionnels d'une formulation réagissent entre eux pour former des agrégats présentant des sites réactifs à leurs extrémités et une seconde étape où les agrégats forment des ponts covalents entre eux. A ce stade, le mélange franchit le point de gel et il se forme un polymère insoluble. L'avancement ultérieur de la réaction entraîne une augmentation de la densité de réticulation par formation de nouveaux ponts covalents entre insaturations résiduelles. Il nous a donc semblé indiqué, grâce à des structures hyper-ramifiées, de concentrer en certains points du réseau tridimensionnel des unités photoclivables ; ces prépolymères hyper-ramifiés photosensibles et très réactifs constitueraient, vu le grand

nombre d'insaturations polymérisables qu'ils portent, des éléments importants dans la composition des agrégats initiaux.

Les autres propriétés connues des structures hyper-ramifiées - brièvement rappelées ci-avant- ont également été déterminantes dans le choix de cette voie, en particulier la plus faible viscosité intrinsèque est un avantage notable de ces polymères hyper-ramifiés. En effet, pour incorporer de telles structures dans des formulations, il est nécessaire de trouver un compromis entre la masse molaire de cette structure et la viscosité finale de la formulation afin que celle-ci reste d'utilisation aisée par le praticien. Pour autant, ces propriétés n'ont pas été spécifiquement étudiées dans ce travail.

Les structures hyper-ramifiées dont nous allons décrire la synthèse dans ce chapitre sont issues de la polycondensation par étapes de monomères de type  $AB_n$  et plus particulièrement de monomères  $AB_2$ <sup>28</sup> qui possèdent 1 fonction chimique A et 2 fonctions chimiques B complémentaires, capables de réagir entre elles pour former une liaison covalente accompagnée de l'élimination d'une petite molécule. La structure hyper-ramifiée typique obtenue à partir de monomères  $AB_2$  est représentée dans le schéma (3-1) ci-dessous :

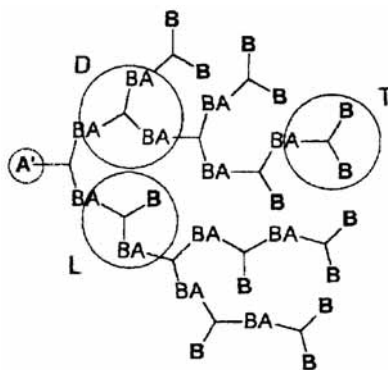


Schéma (3-1) : Structure Typique d'un polymère hyper-ramifié obtenu par polycondensation d'un monomère  $AB_2$  : unités Dendritiques (D), Linéaires (L) et Terminales (T)

La polycondensation par étapes de tels monomères conduit à des macromolécules possédant une structure ramifiée aléatoire et imparfaite c'est-à-dire qu'il n'y a pas nécessairement de ramification à chaque unité monomère et, à côté des unités dendritiques où les deux fonctions B ont réagi chacune avec une fonction A, il existe des unités terminales où aucune des fonctions B a réagi (extrémité de chaîne) et aussi des unités linéaires possédant une fonction B pendante incorporées dans la structure de la chaîne polymère. Pour désigner ces différents types de structures, nous emploierons donc les notations D, L, et T pour désigner respectivement une unité dendritique, linéaire et terminale.



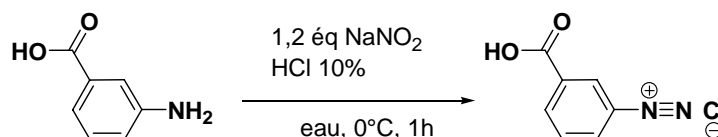
### 3.1. Prépolymères poly(aryltriazène)s $\omega$ -méthacrylate hyper-ramifiés:

B. Voit *et al.* ont récemment décrit la synthèse de poly(ester-aryltriazène)s hyper-ramifiés<sup>27</sup> susceptibles de jouer le rôle de précurseurs thermo-/photolabiles de nanopores au sein de matrices polymères. Ces poly(estertriazène)s sont préparés, selon l'approche classique<sup>28</sup>, par polycondensation d'un monomère AB<sub>2</sub> contenant l'unité photolabile aryltriazène et où A est une fonction acide carboxylique et B une fonction alcool. La polycondensation de ces monomères conduit à des poly(estertriazène)s à la périphérie desquels se trouvent exclusivement des fonctions hydroxyle. Nous avons envisagé de tirer parti de ces fonctions terminales pour concevoir et développer des prépolymères photopolymérisables.

#### 3.1.1. Synthèse du 1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène (TZ41a):

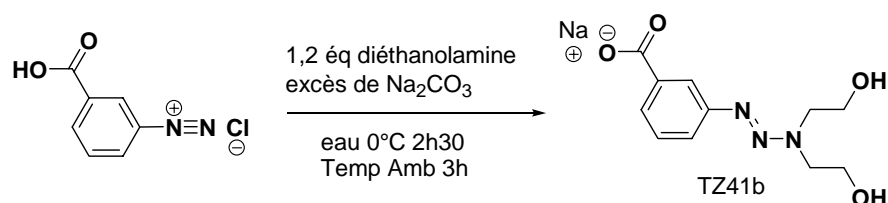
Nous avons choisi le 1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène (TZ41a) comme monomère AB<sub>2</sub> car sa polycondensation conduit à une structure dont les extrémités sont des groupes hydroxyle et la position méta du groupe carboxyle par rapport au groupe triazène accroît sensiblement<sup>27</sup>, comme nous l'avons vérifié, la photosensibilité du monomère.

##### 3.1.1.a. Synthèse du chlorure de diazonium de l'acide 3-aminobenzoïque :

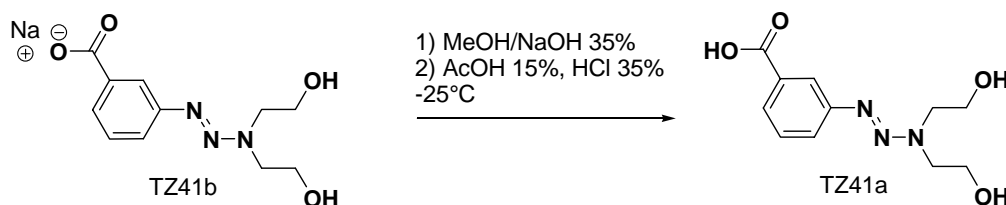


La préparation du monomère AB<sub>2</sub> repose, comme précédemment, sur le couplage d'un sel de diazonium et d'une amine secondaire. Le sel de diazonium est obtenu par diazotation de l'acide 3-aminobenzoïque avec le nitrite de sodium dans HCl aqueux. Ce protocole opératoire est ici bien adapté car le couplage est réalisé en milieu aqueux où tous les produits sont très solubles. La solution de chlorure de diazonium obtenue est immédiatement utilisée après sa préparation car ces sels d'amine aromatiques sont beaucoup moins stables que les tétrafluoroborates correspondants.

##### 3.1.1.b. Couplage du sel de diazonium avec la diéthanolamine (obtention de TZ41a) :



Le couplage de la solution de diazonium est réalisé à 0°C en milieu basique (excès de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) avec la diéthanolamine comme nucléophile<sup>29,30</sup>. Le composé aryltriazène est obtenu sous forme du carboxylate de sodium et celui-ci doit être transformé en l'espèce protonée pour effectuer une polycondensation ultérieure A/B : COOH/OH.

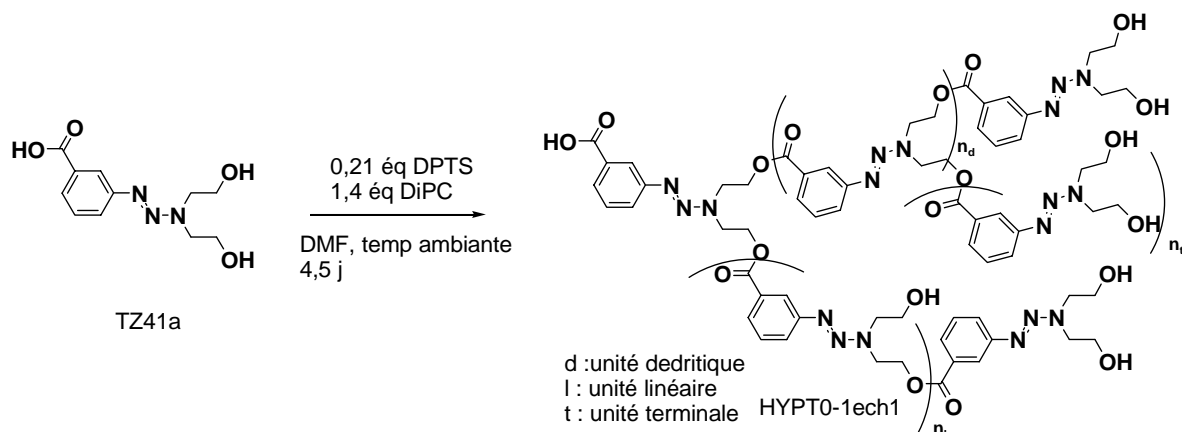


Le protocole de B. Voit *et al*, qui consiste en un retour à pH 5 en-dessous de 0°C, par ajouts successifs d'acide chlorhydrique dilué ne nous a pas permis, comme indiqué, d'isoler le produit par précipitation. Pour aboutir au composé souhaité, nous avons suivi un mode expérimental en 2 étapes inspiré du brevet US 4,137,22731<sup>31</sup>. Le produit de couplage est isolé dans une première étape après filtration et élimination de l'excès de carbonate de sodium. Le carboxylate de sodium brut isolé est lavé avec une solution de MeOH/NaOH aq (35%). Après concentration et ajout d'une solution acide acétique diluée, la solution est ramenée à pH acide (~4) (solution aqueuse, conditions de solubilité minimum et contrôle rigoureux de la température, HCl aqueux concentré 35%). L'ajout de la solution concentrée de HCl est poursuivi jusqu'à pH 4 (valeur limite approximative) pour déplacer complètement l'équilibre vers la forme acide qui précipite. Le précipité est immédiatement filtré, rincé soigneusement à l'eau afin d'éliminer toute trace d'acide puis séché. L'ultime lavage diminue fortement le rendement car le produit est très hydrosoluble, ce rendement n'excède pas 57%. Il ne nous a pas été possible de répéter plus de deux fois cette expérience car au cours du séchage, le produit peut partiellement se dégrader et il est devenu alors illusoire de vouloir l'isoler pur sans le dégrader davantage. Cette fragilité est sans doute due à la présence conjointe des fonctions acide et triazène sur la même molécule. Pour les mêmes raisons, la conservation à court/moyen terme du produit à température ambiante est délicate.

Ce produit a été caractérisé en RMN du proton par la présence de 2 triplets élargis pour les protons des chaînons hydroxyéthyle avec un déblindage plus fort pour les protons en  $\alpha$  de la liaison triazène à 3,86 ppm contre 3,65 ppm pour les protons en  $\beta$ . La forme acide donne un signal large à 12,48 ppm et en RMN <sup>13</sup>C une résonance carboxy à 167,65 ppm. En IR, la bande d'absorption du carbonyle à 1717 cm<sup>-1</sup> confirme cette structure ainsi que des bandes intenses de «stretching» OH acide à 3230 cm<sup>-1</sup> (dimère). Par ailleurs, une bande intense à 1380 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux triazènes (recouvrement avec un «stretching» C-O).

A partir de ce monomère aryltriazénique AB<sub>2</sub>, nous avons mis en œuvre une polycondensation afin d'obtenir un poly(ester-aryltriazène) hyper-ramifié.

### 3.1.2. Synthèse du poly[1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] (HYPT0-1ech1) :



La polycondensation du monomère triazène  $AB_2$  a été mise en oeuvre selon la méthode de B. Voit *et al.* Le caractère acido-/thermolabile des triazènes, déjà soulevé, impose des conditions de polycondensation les plus douces possibles. Celle-ci est réalisée en solution en présence d'un agent de couplage activant la fonction acide. Moore et Stupp<sup>32</sup> ont montré l'intérêt d'utiliser le complexe formé entre la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et l'acide p-toluènesulfonique (APTS) dans les réactions d'estérification impliquant les carbodiimides. En effet, le p-toluènesulfonate de 4-diméthylaminopyridinium (DPTS) permet de réduire sensiblement la réaction secondaire non-souhaitée qui produit de la N-acylurée à partir de l'intermédiaire O-acylurée lors du transfert intramoléculaire du groupe acyle de l'oxygène vers l'azote (Voie A, cf schéma (3-2)). En présence de DPTS, une succession de transferts de protons assure la génération d'un intermédiaire N-acylpyridinium très réactif accompagnée de la formation d'urée (Voie B).

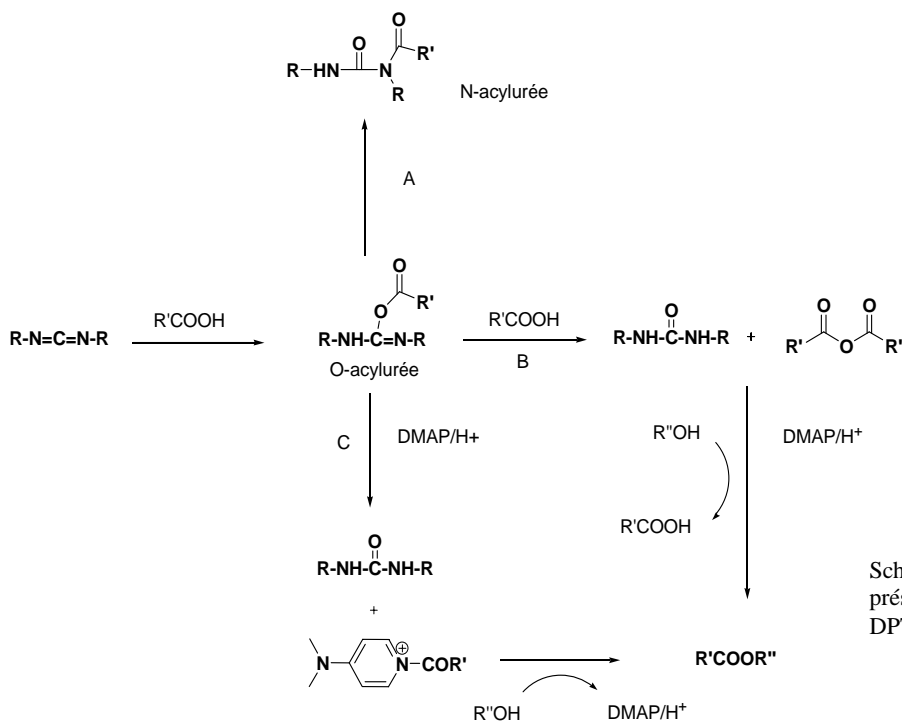


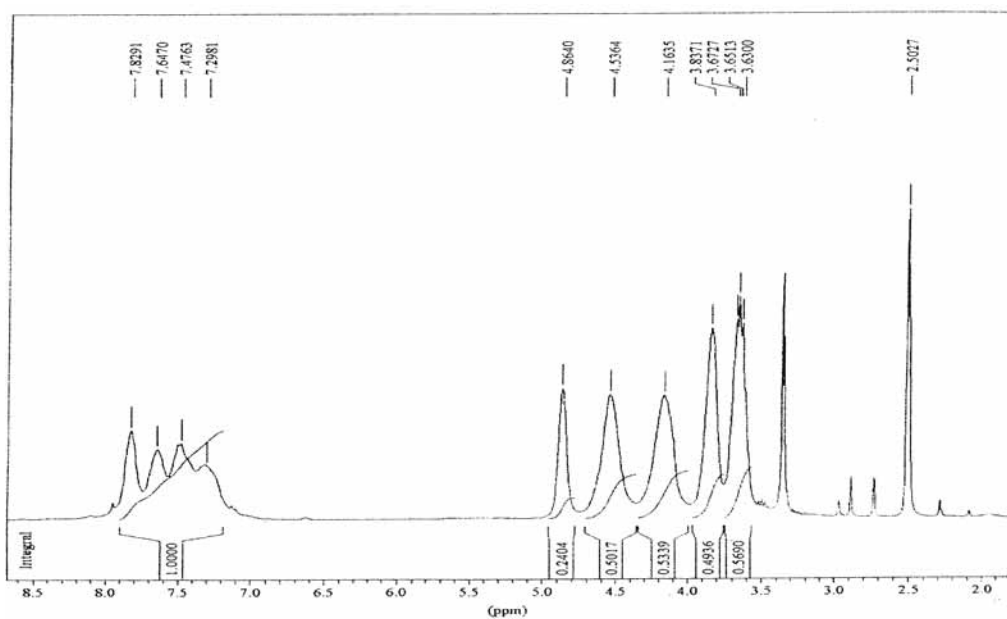
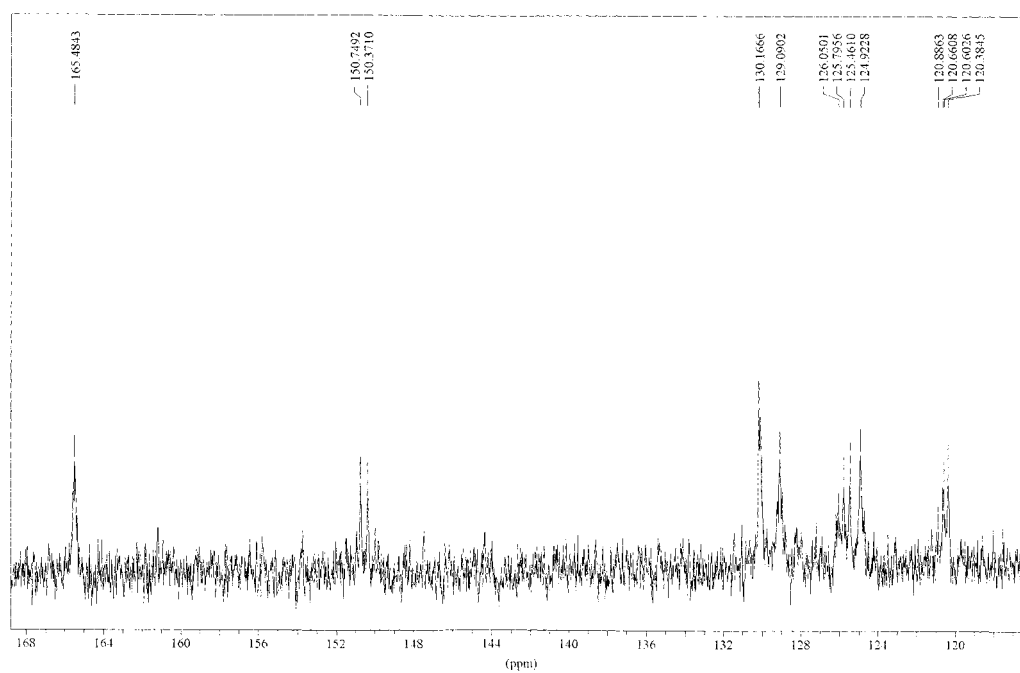
Schéma (3-2) : Polyestérification en présence d'un agent carbodiimide et de DPTS – Protocole de Moore et Stupp.

Cette catalyse à pH quasi neutre est favorable pour synthétiser les poly(estertriazène)s. Cependant, si Moore et Stupp ont montré que  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  était un meilleur solvant que le DMF (rendements plus élevés), la nature très polaire des oligomères formés à partir du monomère  $\text{AB}_2$  nous a imposé de travailler dans le DMF. L'agent activant retenu est le  $N,N'$ -diisopropylcarbodiimide et le catalyseur (DPTS) est utilisé à 0,25 équivalent par rapport aux fonctions acide. Après 5 jours de réaction à température ambiante, le polymère est isolé par précipitation à froid dans un mélange méthanol/eau glacée, le précipité doit être lavé plusieurs fois (au méthanol puis à l'eau) afin d'éliminer la  $N,N'$ -diisopropylurée formée. La purification est achevée par des lavages à l'eau car, contrairement aux composés de Voit *et al.*, le polymère isolé est partiellement soluble dans le méthanol ; le rendement n'excède pas 43%.

#### ○ *Caractérisations RMN et IR*

Le polymère HYPT0-1ech1 obtenu a essentiellement été caractérisé par RMN du proton qui fait clairement apparaître de nouveaux signaux pour les protons des chaînes éthyle en substitution de l'unité triazène en  $\text{N}_3$  (cf fig (3-1)). Au cours de la polycondensation du monomère  $\text{AB}_2$ , un couple AB est éliminé à chaque condensation et on retrouve donc statistiquement dans le polymère hyper-ramifié deux types de signaux selon que le groupe hydroxyle d'une chaîne éthyle a été estérifié ou est resté libre. Ces deux types de signaux ont des intensités équivalentes : les protons en  $\alpha$  du triazène résonnent respectivement à 3,83 ppm et 4,16 ppm (chaîne estérifiée) et les protons en  $\beta$  apparaissent respectivement à 3,60 ppm et 4,52 ppm (chaîne estérifiée). La caractérisation RMN  $^{13}\text{C}$  fait apparaître une multiplicité de signaux selon le type d'unités rencontrées le long de la chaîne hyper-ramifiée (dendritique, linéaire et terminale) qui s'ajoute à l'isomérisation de la liaison triazène. Ainsi, le carbone aromatique quaternaire adjacent à  $\text{N}_1$  présente plusieurs déplacements autour de 150 ppm. Notons également que ni la RMN du proton, ni celle du carbone ne mettent en évidence des fonctions acides résiduelles.

L'analyse en IR du polymère confirme la formation d'un polyester (déplacement du «stretching» du carbonyle vers  $1717\text{ cm}^{-1}$ , C-O «stretching» à  $1261\text{ cm}^{-1}$  et  $1109\text{ cm}^{-1}$  -ester aromatique-) avec la présence de groupes hydroxyle périphériques (bande intense de «stretching» des OH autour de  $3450\text{ cm}^{-1}$ ). Une bande moyenne à  $1384\text{ cm}^{-1}$ , présente dans le spectre du monomère  $\text{AB}_2$  polycondensé, est attribuable à l'unité triazène ( $-\text{N}=\text{N}-$ ).

Fig (3-1) : a) spectres RMN  $^1\text{H}$  de HYPT0-1ech1Fig (3-1) : b) RMN  $^{13}\text{C}$  de HYPT0-1ech1 dans la zone 170-110 ppm

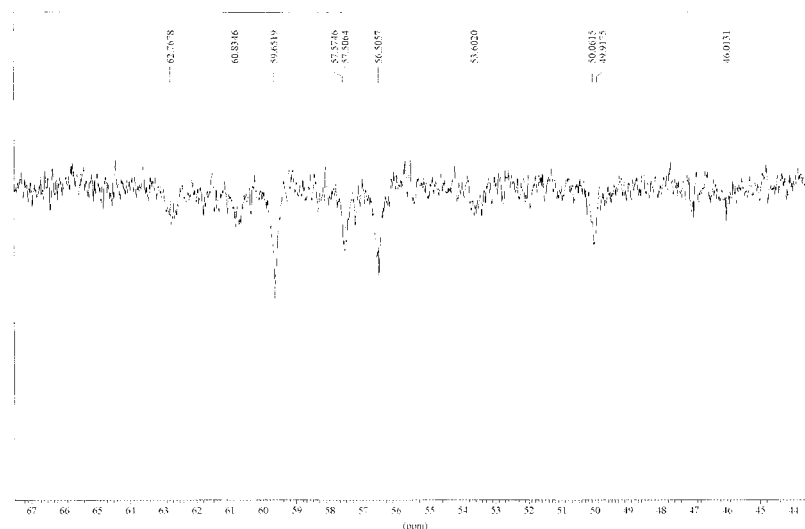


Fig (3-1) : c) DEPT 135 de HYPT0-1ech1 dans la zone 70 – 45 ppm

#### ○ Détermination des masses molaires et propriétés thermiques

La détermination des masses molaires a été très délicate d'autant que les poly(ester-aryltriazène)s sont très peu solubles, exceptés dans des solvants polaires tel que le DMF. Nous avons tenté d'obtenir une estimation de cette masse par SEC dans le DMF. La détection RI, peu adaptée, nous a donné très approximativement  $M_n = 1042$  g/mol et  $M_w = 1070$  g/mol. Par anticipation, nous pouvons dire que ce poly(ester-aryltriazène) a été, par la suite, fonctionnalisé par des méthacrylates (groupes solubilisants) pour donner un polymère soluble dans le THF (HYPT0-2). A partir de la détermination des masses HYPT0-2ech1, nous avons estimé pour le dérivé HYPT0-1 les valeurs suivantes :  $M_n = 1143$  g/mol et  $M_w = 1434$  g/mol. Cependant, il ne s'agit que d'une estimation car nos appareils (THF et DMF) sont calibrés par rapport aux PS standards linéaires ce qui sous-estime les valeurs réelles pour des structures fortement ramifiées. Une dernière estimation fondée sur l'analyse UV (qui fait l'objet du chapitre 4) conduit à une valeur de l'ordre de  $M_n$  de l'ordre de 1200 g/mol. En spectrométrie MALDI-TOF, seuls les fragments de la matrice ont pu être observés (rupture probable des chaînes sous le rayonnement laser).

En dépit de la fiabilité toute relative des caractérisations, les valeurs mesurées ne permettent pas d'envisager des masses molaires très grandes bien que nous ayons suivi le protocole de Voit *et al.*<sup>a</sup> (qui a trouvé pour un polymère équivalent une masse  $M_n$  de 4400 g/mol déterminée par SEC dans le N,N-diméthylacétamide). Cette différence pourrait être due à la présence résiduelle d'eau, même très faible, dans le solvant qui occasionnerait une désactivation des fonctions acide mais un soin particulier a été apporté sur ce point. Quoiqu'il en soit, si les masses molaires attendues demeurent faibles compte-tenu du mécanisme de polycondensation aléatoire, elles peuvent être suffisantes pour l'application recherchée.

Le polymère HYPT0-1ech1 possède une  $T_g$  de 60,5°C et une température de décomposition  $T_d$  de 135°C. Cette valeur de  $T_g$  reflète la structure fortement polaire et la rigidité apportée par les groupes phényle dans ce polymère. La décomposition intervient à une température relativement basse en raison du caractère thermolabile des poly(ester-aryltriazène)s.

### 3.1.3. Synthèse des poly[1-(3'-(carboxylatephényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] HYPT0-1ech2 et HYPT0-1ech3 (Méthodes 2 et 2') :

- *Le 2-chloro-1-méthylpyridinium comme agent d'acylation :*

Etant dans l'incapacité d'isoler de manière reproductible le monomère  $AB_2$  triazénique à l'état pur ( $A = COOH$  et  $B = OH$ ), nous avons été conduit à rechercher d'autres agents déshydratants qui permettraient d'activer la fonction acide plutôt sous sa forme carboxylate. Lors de la synthèse supportée de  $\beta$ -lactames monocycliques, Enders *et al.* ont employé le réactif de Mukaiyama<sup>33</sup>, l'iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium (CMPI) ; dans cet exemple<sup>34</sup>, mentionné dans le chapitre 1, un ester de méthyle d'un amino-acide est lié par une chaîne amide à un 4-carboxyaryltriazène supporté. Utilisé en excès (2 éq/ (COOH)), à température ambiante dans la triéthylamine, le CMPI s'avère être un très bon agent de couplage, il conduit à une résine de haute pureté avec un très bon taux de fonctionnalisation. Le recours à ce réactif pour des estérifications a été décrit par Hemery *et al.*<sup>35</sup> lors de la cyclisation d'un  $\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -carboxy-polystyrène en présence de TEA dans le  $CH_2Cl_2$  au reflux ou encore par Tanyeli *et al.*<sup>36</sup> pour la synthèse de dérivés du norbornène porteurs de 2 groupes TEMPO (réaction entre un anhydride d'acide et le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl en présence de quantités catalytiques de TEA et DMAP).

Ce réactif, qui présente l'avantage de permettre de travailler directement sur le carboxylate sodique du monomère triazénique  $AB_2$ , devrait donc *a priori* améliorer la synthèse du dérivé souhaité. Barbucci *et al.*<sup>a</sup> ont ainsi préparé un gel de polysaccharide en activant, par solubilisation dans le DMF, le sel de tétrabutylammonium des carboxylates fixés sur le squelette polysaccharide. Le CMPI est soluble dans le DMF et les carboxylates doivent être « libres » pour être activés. Après activation à froid, la réaction de réticulation, immédiate à température ambiante en présence d'une quantité catalytique de TEA, est réalisée par ajout d'un excès de diamine aliphatique dans le milieu.

Fort de ces informations, nous avons tenté de mettre en œuvre la polycondensation du monomère triazénique  $AB_2$  à partir de sa forme carboxylate. L'estérification d'un acide carboxylique par un alcool débute (cf schéma (3-2)) par l'attaque nucléophile du carboxylate sur le CMPI en donnant un ester accompagné de la libération de  $X^+, Cl^-$  (où  $X^+$  est le contre-

ion du carboxylate :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ammonium quaternaire...). L'addition d'un alcool engendre une seconde attaque nucléophile sur l'ester avec élimination de la 1-méthyl-2-pyridone.

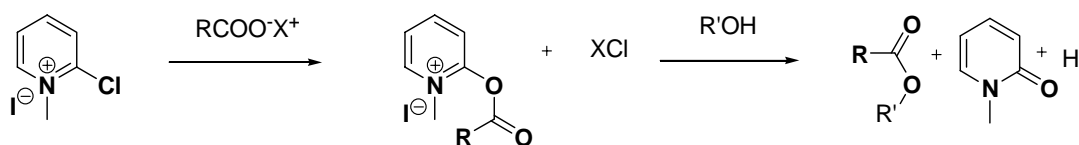


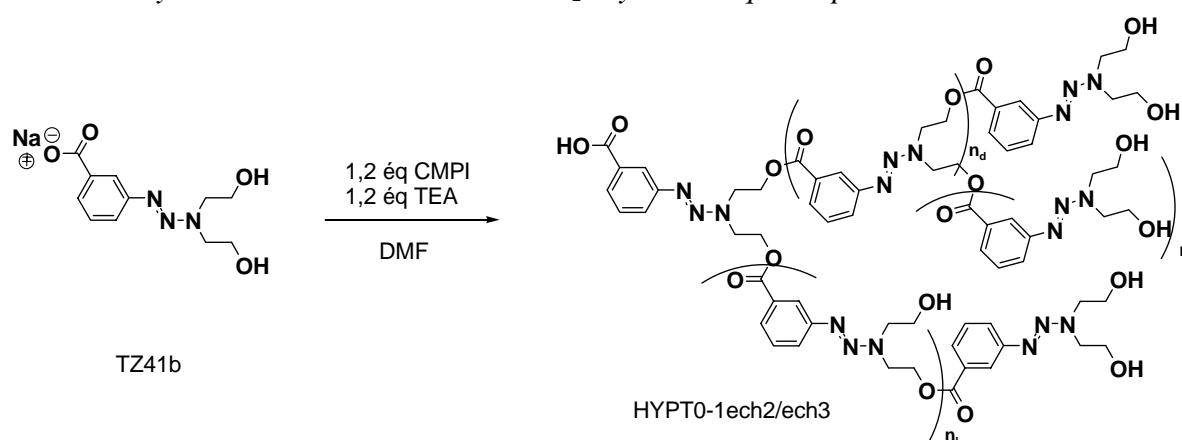
Schéma (3-2) : Estérification d'un acide carboxylique par un alcool par activation de la fonction carboxylate en présence de CMPI

Le sel de sodium a été synthétisé d'une manière analogue à la méthode présentée en 3.1.1. et le triazène TZ41b est isolé immédiatement après couplage diazoïque entre le sel de diazonium et la diéthanolamine en solution aqueuse basique.

En RMN  $^1\text{H}$ , on retrouve des caractéristiques semblables à TZ41a mais les signaux des 3 protons aromatiques diffèrent sensiblement avec la disparition du double doublet à 7,44 ppm et l'apparition d'un signal multiplet (2 protons) à 7,25 ppm. En RMN  $^{13}\text{C}$ , le carbonyle est déplacé (3 ppm) à 170,5 ppm. La structure est également confirmée par une bande intense et large en IR à  $1638\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du «stretching» d'un C=O carboxylate.

Dans le but de polycondenser ce monomère  $\text{AB}_2$ , nous avons alors procédé de deux façons légèrement différentes. Dans le premier cas (Méthode 2), après avoir éliminé le maximum de carbonate de sodium résiduel, le produit obtenu (mélange) a été utilisé tel quel pour la polycondensation. Dans le second cas (Méthode 2'), un lavage supplémentaire a été réalisé de manière à éliminer toute trace de diéthanolamine résiduelle utilisée en léger excès lors du couplage. Mise à part cette différence, le reste du protocole est identique.

o Polycondensation du monomère  $\text{AB}_2$  aryltriazenique en présence de CMPI :



La polycondensation est alors directement effectuée sur le carboxylate de sodium sec (mélangé à des sels minéraux résiduels qu'il n'est pas utile d'éliminer). Au sel sodique



dispersé dans du DMF anhydre en chauffant en dessous de 80°C sous atmosphère inerte, le 2-chloro-1-méthylpyridinium (1,2 éq / (COOH)) dissous dans du DMF anhydre est ajouté à la dispersion du monomère AB<sub>2</sub> à froid, selon le protocole de Barbucci *et al.* La TEA doit être ajoutée ensuite à froid en veillant à ce que l'agitation soit bonne car la réaction d'activation du sel sodique du monomère AB<sub>2</sub> par le CMPI est très exothermique. Nous devons aussi travailler avec une quantité appropriée de solvant pour limiter l'élévation brutale de température susceptible d'entraîner la dégradation d'aryltriazènes. Lorsque tous les réactifs sont mis à réagir ensemble, la réaction est poursuivie à température ambiante pendant 3 jours. Le milieu réactionnel passe progressivement du jaune au rouge dans la première journée et brunit ensuite légèrement au cours de la polycondensation.

Après élimination sous pression réduite du DMF, l'isolation du polymère requiert un lavage intensif du brut réactionnel pour éliminer la 1-méthyl-2-pyridone et le chlorure de triéthylammonium formés ainsi que les réactifs en excès. C'est, à ce jour, le point faible de la méthode ; en effet, comme il n'est pas possible d'extraire le brut avec des solvants polaires, le traitement est long et les extractions successives entraînent des oligomères potentiellement utiles pour la synthèse de prépolymères fonctionnalisés. Le produit brut repris plusieurs fois avec un minimum d'acétone est reprecipité successivement dans l'éther éthylique, puis est lavé à l'acétone, au méthanol et finalement à l'eau. Le polymère hyper-ramifié est obtenu avec un rendement final peu satisfaisant proche de 13% dans les deux cas (HYPT0-1ech2 et HYPT0-1ech3) par rapport à l'acide 3-aminobenzoïque utilisé pour préparer le carboxylate aryltriazène. Nous avons également réalisé cette synthèse en prenant deux équivalents par fonction acide de CMPI et de TEA, mais ces conditions n'apportent aucun bénéfice en ce qui concerne le rendement et compliquent le traitement.

○ *Caractérisation des produits obtenus par les méthodes 2 et 2' :*

Dans le cas de la méthode 2, les caractérisations spectrales (RMN et IR de HYPT0-1ech2) sont similaires à celles obtenues pour HYPT0-1ech1. Nous ne ferons pas de développements supplémentaires.

En revanche, dans le cas de la méthode 2', nous avons été surpris de trouver des données RMN différentes (figure 3-2). Dans le spectre RMN <sup>1</sup>H de HYPT0-1ech3, nous observons tous les signaux caractéristiques : les protons des chaînes éthyle estérifiées ou porteuses d'un groupe hydroxyle libre apparaissent, comme attendu, à 3,66 ppm, 3,83 ppm, 4,19 ppm, 4,56 ppm et les protons hydroxyliques à 4,81 ppm avec des intégrations attendues. Pour autant, toute une série de signaux d'intensités non négligeables apparaissent à 3,32 ppm, 3,96 ppm et 5,24 ppm dont l'allure élargie suggère que des unités structurellement différentes des

aryltriazène sont partie intégrante du squelette ou des extrémités du polymère. De même, des signaux aromatiques fortement déblindés à 9,67 ppm, 9,3 ppm, 8,55 ppm, 8,22 ppm sont aussi observés. Contrairement à HYPT0-1ech1 et HYPT0-1ech2, on peut observer en RMN  $^{13}\text{C}$  la présence de deux signaux carbonyles à 165,94 ppm (commun avec HYPT0-1) et 164,94. Compte tenu de la similitude de ces valeurs, il s'agit sans doute, dans les deux cas, de carbonyles de groupes esters. D'autres signaux apparaissant à 135 ppm et à 130 ppm pourraient être dus à une modification de la substitution des cycles aromatiques, mais la présence de pics (en RMN proton) autour de 5,2 ppm pourrait aussi indiquer des insaturations vinyliques en relation avec ces carbones. Nous n'avons pas pu identifier ces structures. Plusieurs essais réalisés ont montré que ces produits se forment d'une synthèse à l'autre.

Pour les mêmes raisons que précédemment, la détermination des masses molaires n'a pu être réalisée avec précision, les valeurs données par SEC DMF n'ont qu'une signification vague quoique HYPT0-1ech3 donne une réponse RI un peu meilleure. Pour HYPT0-1ech2, nous nous avons estimé les masses à partir de celles déterminées pour HYPT0-2ech2 (polymère HYP0-1ech2 fonctionnalisé et soluble dans le THF) dont la synthèse est présentée ci-après.

Les propriétés physico-chimiques (masses molaires,  $T_g$  et  $T_d$ ) de HYPT0-1ech2 et HYPT0-1ech3 sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau (3-1)).

Composé	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)
HYPT0-1ech2	1440 <sup>a</sup>	2412 <sup>a</sup>	60,3	148,3
HYPT0-1ech3	1514 <sup>b</sup>	1930 <sup>b</sup>	41	150,3

Tableau (3-1) : <sup>a</sup>Masses molaires estimées à partir des masses du polymère fonctionnalisé HYPT0-2ech2, <sup>b</sup>Masses Molaires déterminées par SEC dans le DMF calibrée par rapport aux PS linéaires standards et Propriétés thermiques déterminées par DSC de HYPT0-1ech2 et HYPT0-2ech3

On constate que HYPT0-1ech1 présente une température de décomposition plus faible que HYPT0-1ech2 qui peut être la conséquence d'une masse molaire plus faible. L'une ou l'autre des voies de synthèse (DiPC/DPTS *versus* CMPI « Méthode 2 ») suivie donne des produits dont les caractéristiques physico-chimiques sont proches.

Par contre, nous aboutissons à des structures poly(ester-aryltriazène) pures ou imparfaites avec le CMPI comme agent d'acylation selon que la méthode 2 ou la méthode 2' est suivie. Dans le cas de la méthode 2, nous avons pu estimer que le taux résiduel de diéthanolamine était de 8 % (RMN  $^1\text{H}$ ). La présence des signaux associés à ces maillons «diéthanolamine » n'est pas détectée dans le spectre RMN des polymères issus de la méthode 2. Dans le mélange réactionnel, ces molécules jouent le rôle de cœurs. Dans le cas de la méthode 2', le taux était de 2,5%.

Au regard de ces résultats, nous pouvons affirmer que les deux principales méthodes de synthèse utilisées (DiPC, DPTS) ou (CMPI, TEA) permettent de synthétiser des poly(ester-aryltriazène) hyper-ramifiés. Avec le CMPI, nous gagnons en reproductibilité pour la synthèse du monomère TZ41b, mais des défauts structuraux apparaissent et, en dépit d'une forte réactivité de l'agent d'acylation, les masses obtenues restent faibles.

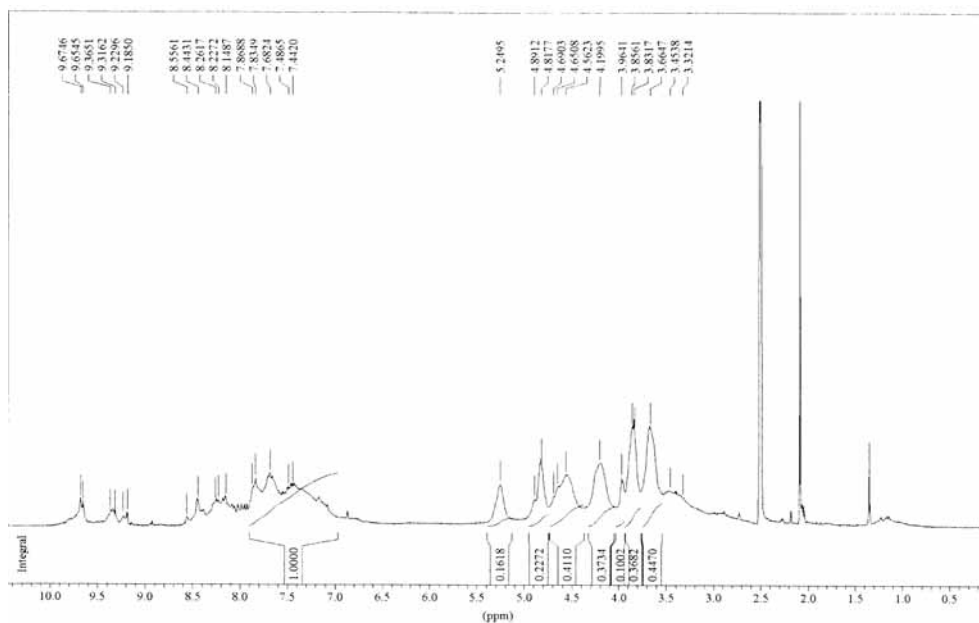


Fig (3-2) : a) spectre RMN  $^1\text{H}$  de HYPT0-1ech3

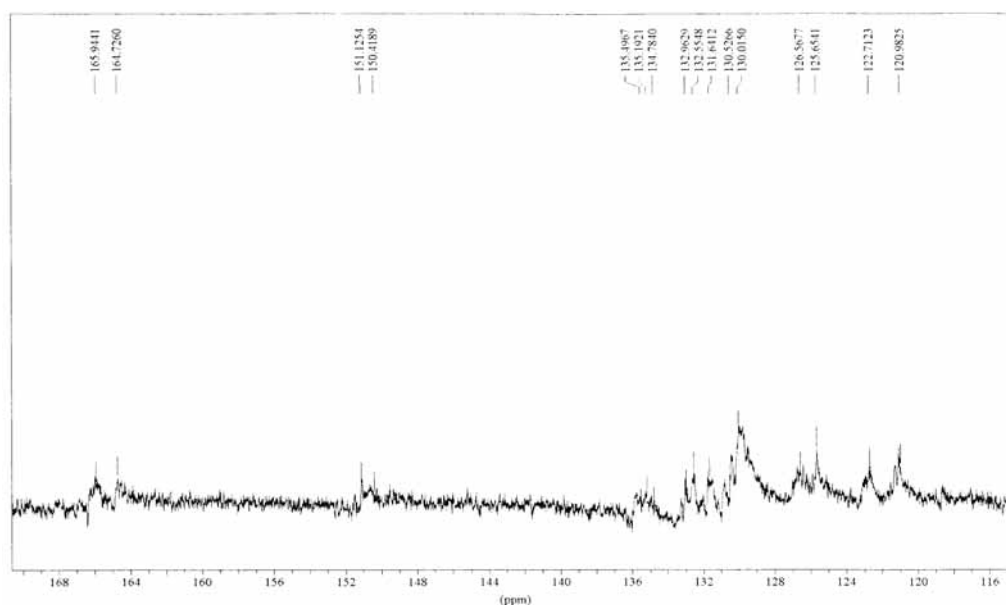


Fig (3-2) : b) RMN  $^{13}\text{C}$  de HYPT0-1ech3 dans la zone 170-110 ppm

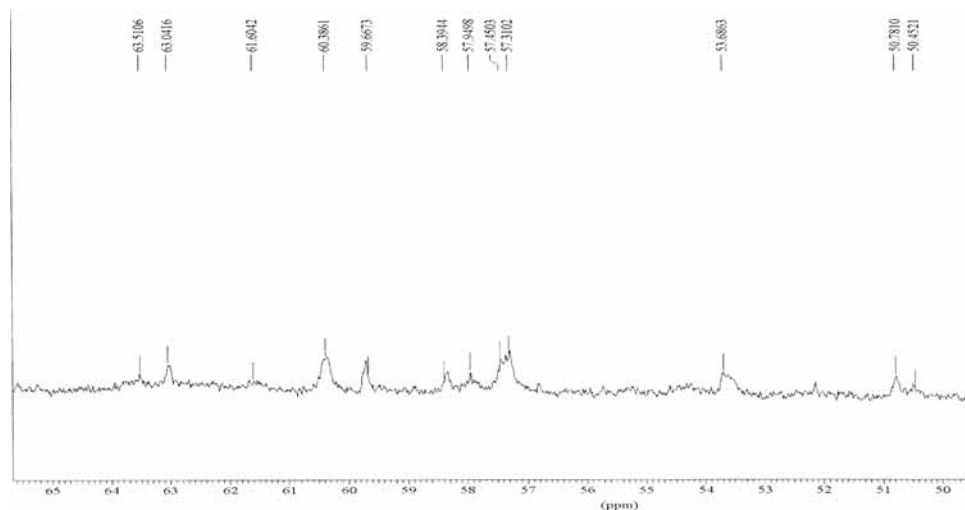
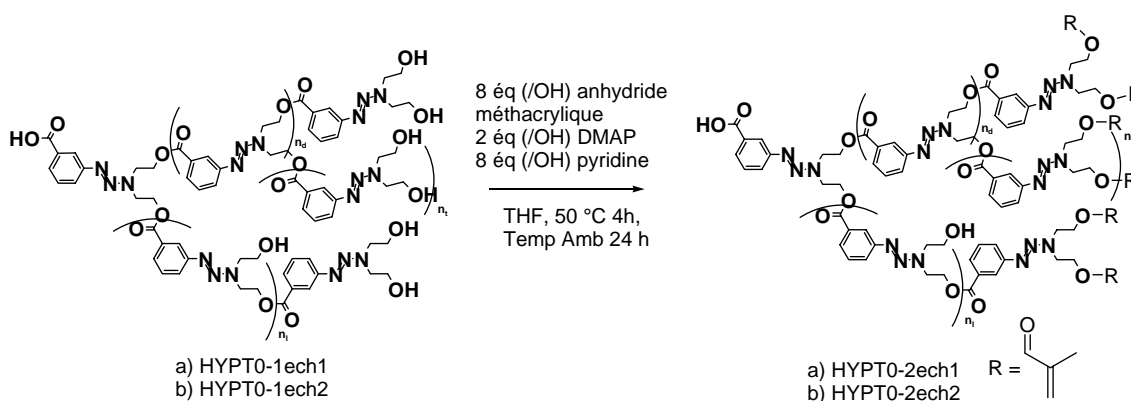


Fig (3-2) : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de HYPT1-1b dans la zone 70-45 ppm

### 3.1.4. Fonctionnalisation des extrémités des poly[1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] par des méthacrylates (HYPT0-2ech1 et HYPT0-2ech2) :



Afin de pouvoir introduire de telles structures dans la matrice réticulée d'un adhésif acrylique, nous avons fonctionnalisé les groupes hydroxyle des extrémités de HYPT0-1ech1 et de HYPT0-1ech2 par des méthacrylates. Nous nous sommes inspirés des conditions d'estérification employées pour la fonctionnalisation des monomères aryltriazéniques, mais cette étape reste délicate à mettre en œuvre car nous avons fréquemment observé la formation d'un gel pendant le cours de la réaction malgré la présence de stabilisants. Le prépolymère fonctionnalisé est alors très difficile à extraire. Nous avons opéré avec un fort excès d'anhydride méthacrylique en présence de DMAP et d'un fort excès de pyridine pour éviter la dégradation des triazènes.

La solution d'anhydride méthacrylique est additionnée lentement au mélange réactionnel en travaillant initialement à 50°C puis à température ambiante. Pour isoler le polymère, le brut réactionnel est filtré sur de la célite après concentration, ce qui provoque la rétention du polymère sur la célite. Le prépolymère hyper-ramifié est alors récupéré par élution de la célite et un long traitement d'extraction  $\text{CHCl}_3$ /solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  puis  $\text{CHCl}_3$ / solution  $\text{HCl}$  (pH 5). Le rendement final est modeste puisqu'il est de 45,1% dans le cas de HYPT0-2ech2 et de 40,3% dans le cas de HYPT0-2ech1. Probablement une partie du polymère est perdue lors du traitement mais nous avons vérifié que la solution initiale récupérée près filtration sur célite ne contient que des sous-produits de la réaction. D'autres protocoles ont été testés, en particulier en travaillant dans la pyridine solvant avec un excès d'anhydride méthacrylique ramené à deux équivalents et nous avons obtenu un gel.

Ce prépolymère se présente sous la forme d'un solide beige foncé dans le cas de HYPT0-2ech2 et d'un solide de couleur plus claire dans le cas de HYPT0-2ech1.

○ *Caractérisation RMN et IR de HYPT0-2ech1 et HYPT0-2ech2 :*

Ces prépolymères issus de synthèses différentes ont des caractéristiques RMN et IR identiques. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est donné en fig (3-3). Dans ce spectre, on retrouve les signaux aromatiques (le déplacement des 4 protons aromatiques est plus distinct que dans HYPT0-1ech1 ou HYPT0-1ech2). Les modifications structurales (la conversion totale des groupes hydroxyle périphériques) se traduisent par la disparition du signal à 4,86 ppm des protons hydroxyle. Par rapport aux spectres de HYPT0-1ech1/HYPT0-1ech2, on observe la disparition totale du signal correspondant aux protons en  $\alpha$  des groupes hydroxyle libres à 3,66 ppm et l'apparition d'un nouveau signal correspondant à 2 protons par unité répétitive à 4,41 ppm attribuable aux protons en  $\alpha$  des O méthacrylés. Les protons en  $\alpha$  du  $\text{N}_3$  résonnent respectivement à 4,12 et 4,08 ppm. Les protons vinyliques sont identifiés à 6,07 ppm et 5,54 ppm et le substituant méthyle à 1,80 ppm. En RMN  $^{13}\text{C}$ , les méthacrylates s'accompagnent de l'apparition de pics à 167,51 ppm, 136,27 ppm, 126,01 ppm et 18,76 ppm. Les carbones en  $\alpha$  d'un OH estérifié (dans le squelette du polymère ou en position méthacrylée) donnent un signal unique très large autour de 62,66 ppm. Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  est représenté en figure (3-4). Le spectre IR des prépolymères HYPT0-2ech1 et HYPT0-2ech2 se caractérise essentiellement par l'estompement des bandes de «stretching» des OH, un déplacement à  $1719\text{ cm}^{-1}$  du «stretching» des carbonyles et un renforcement de l'intensité des bandes esters. On note aussi l'accroissement du signal à  $806\text{ cm}^{-1}$  («bending» hors du plan des C-H vinyliques).

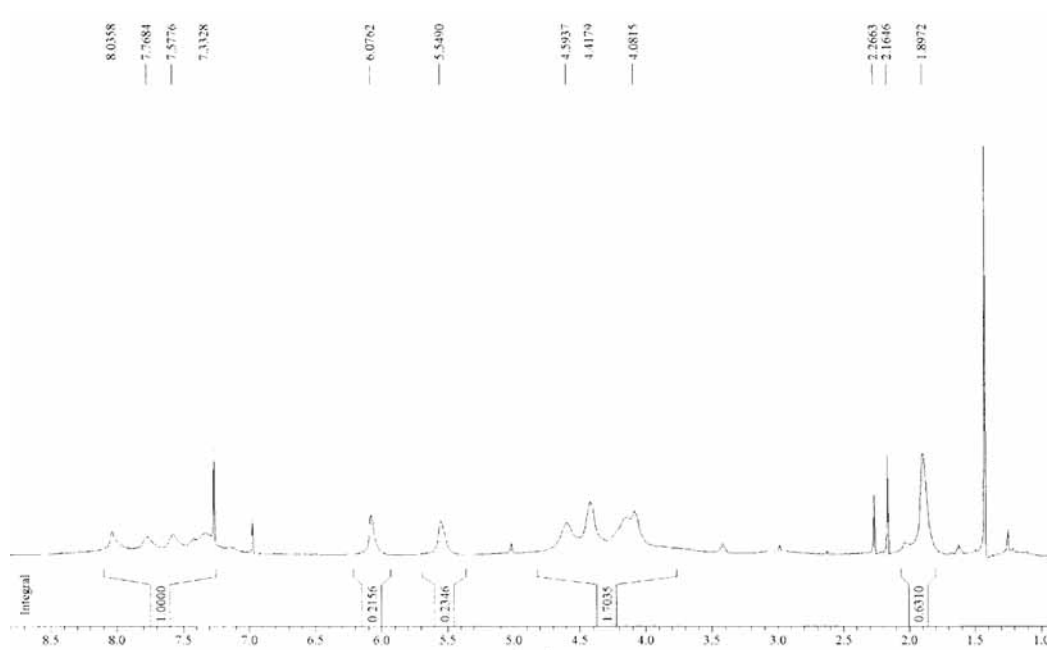


Fig (3-3) : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de HYPT0-2ech2 dans  $\text{CDCl}_3$  (stabilisant BHT)

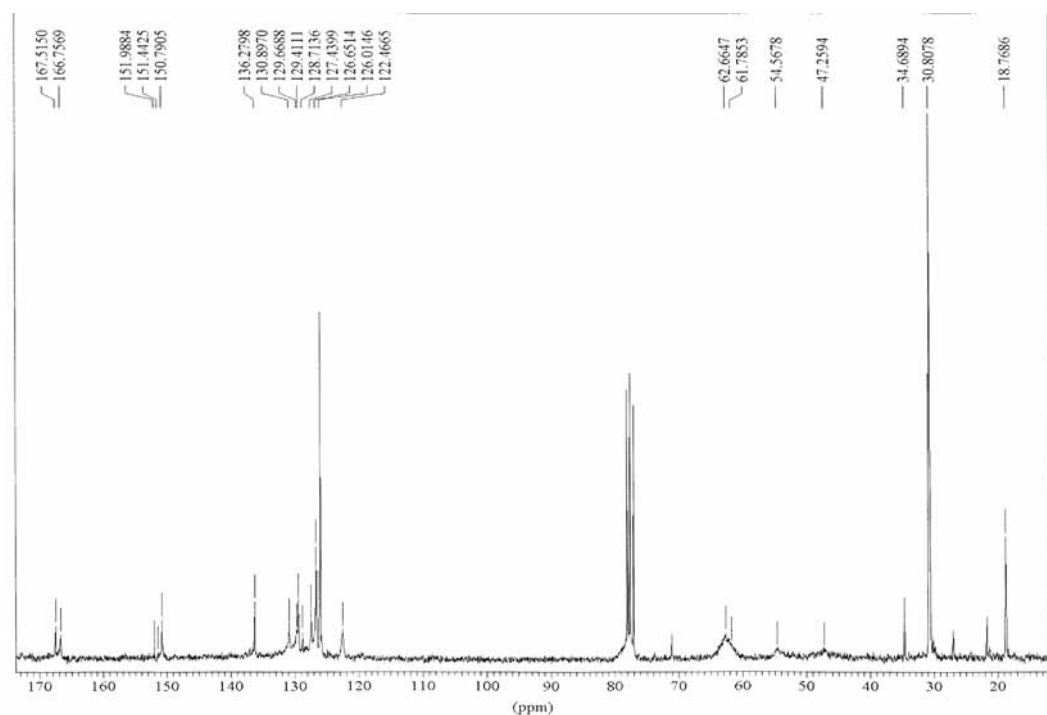


Fig (3-4) : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de HYPT0-2ech2 dans  $\text{CDCl}_3$  (stabilisant BHT)

- Détermination des masses molaires et des propriétés thermiques des prépolymères HYPT0-2ech1 et HYPT0-2ech1 :

Les masses molaires ont été déterminées par SEC dans le THF impliquant une forte imprécision sur les valeurs obtenues (calibration par rapport aux PS standards linéaires). Les

propriétés thermiques évaluées par DSC n'ont pas montré de transition vitreuse, ce qui pourrait s'expliquer par une importante cristallinité. Les résultats sont rassemblés ci-dessous dans le tableau (3-2).

Composé	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
HYPT0-2ech1	1334	1645	-	137,1
HYPT0-2ech2	1652	2767	-	158,0

Tableau (3-2) : Masses molaires déterminées par SEC dans le THF (Calibration par rapport aux PS linéaires standards) et Propriétés thermiques déterminées par DSC de HYPT0-2ech1 et HYPT0-2ech2

Les masses molaires estimées sont légèrement plus élevées avec la polycondensation en présence de CMPI. Ces valeurs sont trop faibles pour envisager, par exemple, une détection par diffusion de la lumière.

Si nous avons réalisé la synthèse de ces prépolymères par deux méthodes différentes, il faut souligner qu'elle reste difficile à mettre en œuvre. Un meilleur contrôle des conditions de polycondensation en présence de CMPI permettrait sans doute d'éviter l'apparition de défauts structuraux dans les polymères hyper-ramifiés type HYPT0-1ech3 et de systématiser les conditions de leurs préparations ainsi que l'obtention de masses molaires plus élevées. Un avantage incontestable de cette méthode est la suppression de la synthèse du monomère AB<sub>2</sub> aryltriazénique sous sa forme acide. Les caractéristiques UV de ces composés seront données dans le chapitre 4.

L'obtention de ces composés constituait une première étape dans notre approche de « systèmes hyper-ramifiés ». Nous avons abordé une seconde étape où nous nous sommes davantage intéressés au contrôle de la structure des systèmes hyper-ramifiés.

### 3.2. Synthèse de prépolymères hyper-ramifiés ω-méthacrylate à cœur photosensible :

Dans le but d'atteindre une étape décisive dans la conception de prépolymères hyper-ramifiées et de les formuler dans des résines photopolymérisables, nous avons entrepris la synthèse de copolymères constitués de deux parties hyper-ramifiées : l'une photosensible (le « cœur ») et l'autre photostable (l'« écorce »). Le choix de cette option a été motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, en suivant notre idée de placer dans la résine adhésive des objets disposant à leur périphérie d'une concentration notable d'unités polymérisables (de type méthacrylate) et de taille plus importante que celle des monomères ou « diluants réactifs » environnant, nous souhaitons favoriser plus encore la constitution du réseau polymère autour de ces objets prépolymères à structure hyper-ramifiée et concentrer l'efficacité du photoclivage des chaînes dans les espaces du réseau occupés par ces

prépolymères. Une autre raison importante est la volonté de diminuer au possible la concentration des groupes chromophores dans le matériau final afin de diminuer la coloration finale et d'accroître la transparence du milieu aux longueurs d'onde nécessaires à sa photodégradation ultérieure.

La structure d'un tel système macromoléculaire doit être contrôlée au cours de sa construction, le cœur étant synthétisé avant l'écorce. La synthèse est effectuée par polycondensation de monomères  $AB_n$  (plus particulièrement  $AB_2$ ). Cependant, Flory<sup>28</sup> a montré que la polymérisation aléatoire de tels monomères (comme celle que nous avons mise en œuvre pour la synthèse de polymères hyper-ramifiés photosensibles constitués d'un seul type d'unités répétitives) conduit à des distributions extrêmement larges des masses molaires, sans contrôle des ramifications et des « nodules » de croissance macromoléculaire dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire de la chaîne sur laquelle un monomère  $AB_2$  va se condenser. La synthèse de copolymères hyper-ramifiés, comme nous l'envisageons, nécessite de disposer d'une technique qui permet au mieux une synthèse séquencée des parties hyper-ramifiées.

### **3.2.1. Contrôle de la structure d'un polymère hyper-ramifié obtenu par polycondensation – Addition lente de monomères à un système de molécule-cœurs :**

#### **3.2.1.a. Approche théorique de la technique d'addition lente de monomères $AB_n$ à un système de molécule-cœurs $B_f$ :**

Le contrôle de la masse molaire et de la structure des polymères hyper-ramifiés a été abordé du point de vue théorique et expérimental par l'équipe de H. Frey. Frey a en effet proposé une méthode de synthèse fondée sur le principe d'addition lente de monomères  $AB_n$  à des molécules « cœurs » de type  $B_f$  (porteuses de  $f$  extrémités de type B) dont la concentration est à tout instant très supérieure à la concentration de monomère  $AB_n$  introduit dans le milieu réactionnel<sup>38,40</sup>. Frey a évalué sa méthode en déterminant des paramètres structuraux tels que la masse molaire ( $M_n, M_w$ ), la polymolécularité ou encore le degré de ramification (DR). En effet, contrairement aux dendrimères qui sont des polymères bâtis à partir de monomères  $AB_n$  totalement transformés (unités dendritiques, D) et non transformés (unités terminales, T), les polymères hyper-ramifiés ont, comme nous l'avons rappelé en introduction, des structures imparfaitement ramifiées. Le DR mesure le degré de perfection d'une structure hyper-ramifiée. Hawker et Fréchet ont proposé la définition<sup>41</sup> suivante de DR :

$$DR = \frac{D+T}{D+T+L}$$



où  $D$  est le nombre d'unités dendritiques,  $L$  le nombre d'unités linéaires et  $T$  le nombre d'unités terminales. Frey *et al.* ont proposé une autre définition de  $DR$  en considérant le nombre total de directions de croissance des chaînes par rapport au nombre maximum de directions de croissance des chaînes<sup>39</sup> et donnent la relation suivante dans le cas de monomères  $AB_2$  :

$$DR = \frac{2D}{2D + L}$$

Frey *et al.* ont montré que dans le cas d'une addition lente de monomère  $AB_m$ , sans molécules cœur, la valeur du  $DR$  est exaltée et est donnée par la formule suivante :

$$DR = \frac{m}{2m - 1}$$

dans le cas  $m = 2$ , un  $DR$  de 0,66 à conversion totale est attendu contre 0,5 pour une polycondensation aléatoire.

Les pré-requis théoriques pour la technique d'addition lente de monomères à un système de molécule-cœurs ( $B_f$ ) très concentré sont les suivants : (i) les monomères  $AB_m$  sont additionnés lentement à grande dilution à une concentration donnée très supérieure de molécule-cœurs ( $B_f$ ) ou de macromolécules en croissance ( $B_n$ ) (ii) la réaction de couplage faisant passer de  $B_n$  à  $B_{n+1}$  par condensation d'un monomère  $AB_2$  est rapide et quantitative. Ainsi, la probabilité d'autocondensation de 2 monomères  $AB_2$  devient très faible comme les couplages entre des chaînes en croissance. Une simulation assistée par ordinateur a été menée par Frey *et al.* pour évaluer l'influence de plusieurs paramètres. Une quantité totale  $n(AB_2)$  de monomères  $AB_2$  est additionnée lentement à une quantité  $n(B_f)$  de fonctionnalité  $f$ , sans formation de nouveaux cœurs moléculaires en cours de polycondensation. Un paramètre majeur est le ratio du nombre de molécules de monomères  $AB_2$  additionné au nombre de molécules cœur  $X = n(AB_2)/n(B_f)$ .

Parmi les résultats importants donnés par cette étude, pour le cas idéal où toute désactivation des fonctions réactives est absente, les masses molaires ( $M_n \sim DP_n \sim X + 1$ ) sont déplacées vers des valeurs plus élevées pour des ratios  $X$  plus élevés. De même, la polymolécularité  $PD$  converge vers une limite basse à mesure que  $DP_n$  ( $\sim X$ ) augmente et la limite atteinte est d'autant plus basse que  $f$  augmente. Quant au  $DR_i$  correspondant au degré de ramification d'une population  $i$  à l'intérieur de la distribution des masses molaires, il dépend exclusivement du  $DP_{ni}$  de la population considérée et quasiment pas de  $X$ , avec une convergence des  $DR_i$  vers la valeur limite prévue par la théorie (dans ce cas particulier où  $AB_m = AB_2$ ,  $DR_i \rightarrow 0,66$ ).

Le contrôle de la structure est également influencé par la fonctionnalité  $f$  des molécule-cœurs. Ainsi, l'augmentation de  $f$  engendre une diminution de la polymolécularité et se traduit par un resserrement de la distribution autour du même  $DP_n$ . La dépendance du DR (selon les deux définitions de Fréchet et de Frey) en fonction de  $f$  est plus complexe car si DR converge vers la même valeur pour des  $DP_n$  croissantes, pour  $f$  plus grand la valeur limite est atteinte à partir d'un  $DP_n$  plus élevé. A ratios  $X$  égaux, le DR est donc d'autant moins important plus la fonctionnalité initiale des molécule-cœurs est grande. Cependant, la construction d'une macromolécule à partir d'une molécule cœur de fonctionnalité plus élevée implique un plus grand nombre de branches d'où vont partir de nouvelles ramifications avec, certes, une croissance plus lente du DR en fonction de  $X$  mais avec un nombre de fonctions  $B$  à la périphérie qui restera important.

Ces données doivent être considérées dans le cadre des simplifications caractéristiques du modèle bien que des cas non-idéaux aient également été abordés théoriquement (à travers la génération de nouveaux cœurs en cours d'addition). Le modèle théorique a été validé en estimant la densité d'unités dendritiques (D), linéaires (L) et terminales (T) en fonction de la distance au cœur, telle que le prédit la simulation pour une addition lente de monomères à un système-cœur. La structure des macromolécules ainsi simulée est illustrée à travers l'exemple  $X = 100$  ;  $DP_n = 101$  ;  $f = 3$ . La distribution de chaque type d'unité condensée (D, L, T) en fonction de la distance au cœur est donnée dans la figure (3-5) et celle de l'ensemble pour toutes les unités confondues pour différentes valeur de  $f$  dans la figure (3-6).

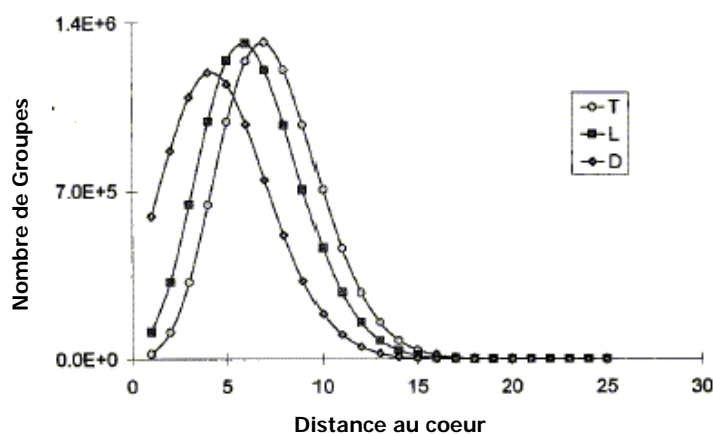


Fig.(3-5) : Distribution des groupes terminaux (T), linéaires (L) et dendritiques (D) en fonction de la distance au cœur (exprimée en distance d'unité monomère) dans un polymère hyper-ramifié préparé selon la méthode d'addition lente à un système concentré de molécule-coeurs

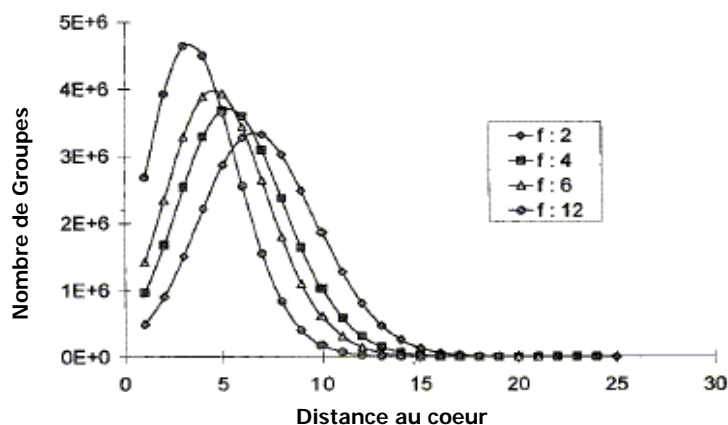


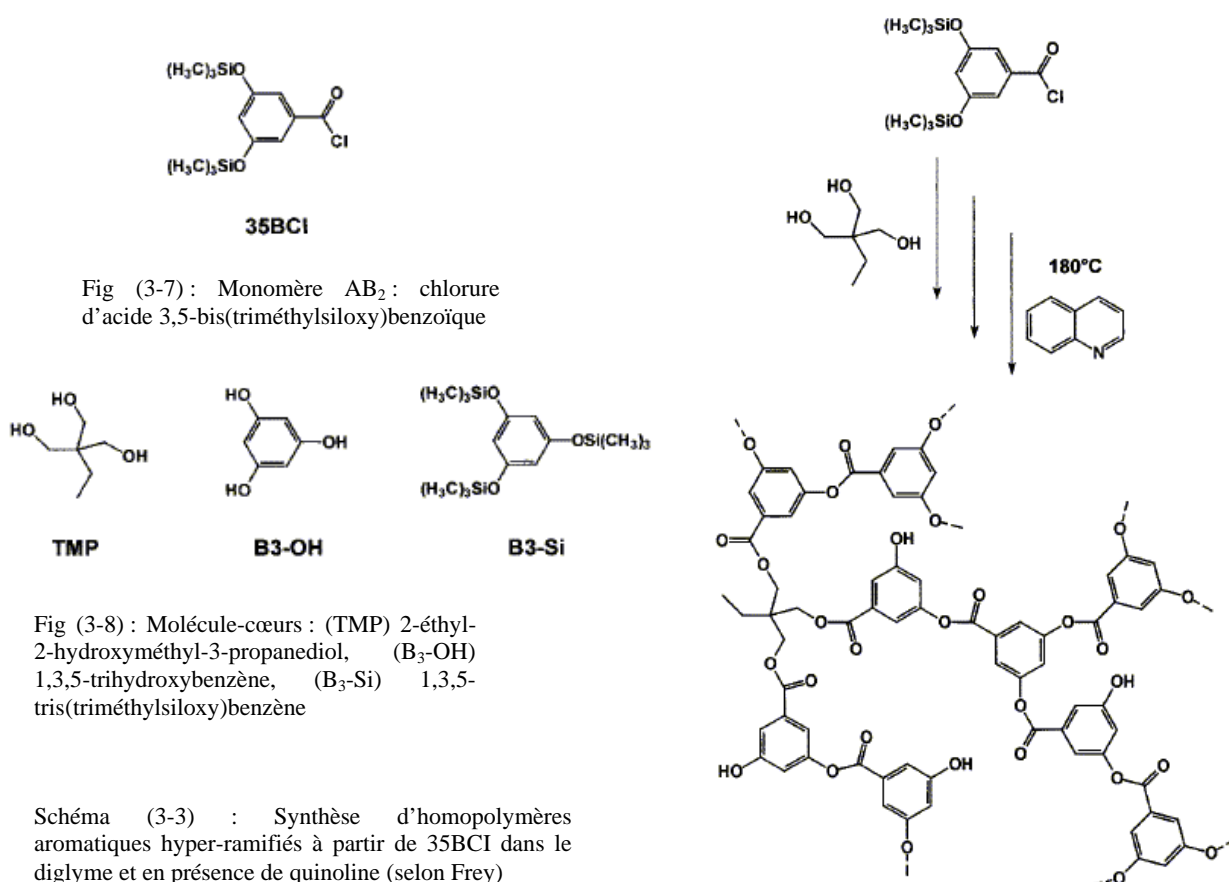
Fig. (3-6) : Distribution des monomères  $AB_2$  en fonction de la distance au cœur (exprimée en distance d'unité monomère) dans un polymère hyper-ramifié préparé selon la méthode d'addition lente à un système concentré de molécule-coeurs

Les unités dendritiques sont situées plus proches du cœur que les unités linéaires et les unités terminales sont essentiellement situées à la périphérie du polymère. Cette structure diffère de celle des dendrimères parfaits en ce que ces macromolécules seront beaucoup moins denses que des dendrimères parfaits. Notamment, l'encombrement stérique, qui s'accroît dans les dendrimères avec le nombre de génération (non considéré dans le modèle), ne devrait pas avoir d'influence sur l'architecture moléculaire car la densité d'unités n'est forte qu'à proximité du cœur. Si la situation était différente, le modèle serait inadapté car l'encombrement stérique « écranterait » la réactivité des groupes A et B.

Cette méthode de synthèse, qui améliorerait sensiblement certains paramètres structuraux ( $M_n$ ,  $M_w$ , PD, DR) des polymères hyper-ramifiés issus de la polycondensation de monomères  $AB_m$ , a été confrontée avec succès à l'expérience par plusieurs groupes dont celui de Frey.

### 3.2.1.b. Exemple de mise en œuvre expérimentale de la technique d'addition lente :

Frey *et al.* ont testé cette méthode pour la synthèse d'homopolymères aromatiques<sup>42</sup> en faisant réagir le chlorure d'acide 3,5-bis(triméthylsiloxy)benzoïque très réactif sur diverses molécule-cœurs (cf. figure (3-7) et (3-8)). La polycondensation de ces monomères a été réalisée à 180 °C dans le diglyme en présence de quinoline (cf. schéma (3-3)).



Le protocole de synthèse (addition lente de la solution diluée de monomères  $AB_2$ ) a été répété pour différents ratios  $r = n(\text{monomères})/n(\text{molécules cœur})$  ( $r = m/c$ ). Ce ratio permet de prévoir les masses molaires attendues des polymères synthétisés. Les résultats des homopolymérisations sont rassemblés dans le Tableau (3-3) ci-dessous :

Polymère <sup>a</sup>	m/c <sup>b</sup>	DR <sup>c</sup>	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	PD
T-PSMA(1)	110/1	0.55±0.02	275300	184600	1.49
T-PSMA(2)	220/1	0.63±0.02	136200	112700	1.21
T-PSMA(3)	440/1	0.64±0.02	301900	277900	1.09
T-PSMA(4)	660/1	0.64±0.02	273100	247200	1.11
T-PSMA(5)	880/1	0.64±0.02	117400	83900	1.40
B-PSMA(1)	660/1	0.61±0.02	505100	323900	1.42

Tableau (3-3) : <sup>a</sup>T = TMP comme molécule cœur, B = B<sub>3</sub>-OH, BSi = B<sub>3</sub>-Si <sup>b</sup> Monomère/Cœur ratio <sup>c</sup> DR obtenu par IG <sup>13</sup>C RMN à partir l'attribution de signaux dans des composés modèles possédant degré de perfection des ramifications  
A. Möck, A. Burgath, R. Hanselmann, H. Frey, *Macromolecules*, 2001, 34, 7692

Tous les échantillons, à l'exception de T-PSMA(5), ont des masses molaires plus élevées que celles attendues pour les ratios  $r$ . La mise en œuvre de cette technique suppose en particulier que, dans les premiers instants de l'addition, les conditions pré-requises soient toutes respectées. Ainsi, la désactivation de molécule-cœurs dans les premiers instants de l'addition ou du catalyseur lui-même diminue le nombre de molécule-cœurs qui vont participer à la polycondensation. Dans ces exemples de Frey *et al.*, tous les polymères obtenus à partir de cœurs TMP ont une distribution bimodale (cf fig (3-9)) qui peut s'expliquer par la désactivation de monomères  $AB_2$  ou la réaction de monomères  $AB_2$  entre eux avec création ultérieure de nouveaux cœurs et de plusieurs populations de macrochaînes.

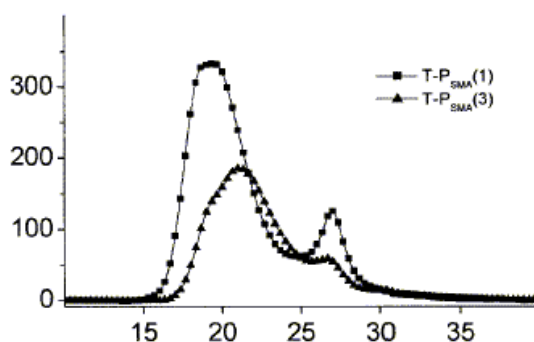


Fig (3-9) : Courbes GPC de T-PSMA (1) et T-PSMA (2) obtenue par élution dans DMF/hydrochlorure de guanidinium couplé avec un détecteur de diffusion de lumière (SEC/LALLS)  
A. Möck, A. Burgath, R. Hanselmann, H. Frey, *Macromolecules*, 2001, 34, 7692

En ne considérant que le mode principal dans la distribution des masses molaires, les polymolécularités obtenues sont assez bonnes et le second mode s'estompe lorsque molécules cœur et monomères  $AB_2$  ont des réactivités comparables comme avec les molécules cœur B<sub>3</sub>-OH et B<sub>3</sub>-Si. Les DR obtenus sont en très bon accord avec les prévisions théoriques (DR = 0,66 dans le cas de monomères  $AB_2$ ). Ces résultats démontrent l'intérêt de cette technique

comparée aux homopolycondensations aléatoires réalisées en masse avec ces mêmes monomères AB<sub>2</sub>. Ainsi la polymérisation en masse de 35BCI en présence de DMF (catalyseur) conduit après 2h à un polymère de Mn = 3400 g/mol et Mw = 4700 g/mol avec un DR de 0,51 conformément aux théories des polycondensations aléatoires (Frey *et al.*).

Il est évident que la maîtrise complète de tous les paramètres expérimentaux est très délicate et certains évènements quasiment incontournables pénalisent l'expérience (par rapport à la théorie). Néanmoins, cette technique de synthèse va dans le sens d'un certain contrôle de la structure hyper-ramifiée, ce qui est notre objectif.

Moore *et al.* ont également utilisé cette technique pour la préparation de poly(phénylacétylène) à partir de molécule-cœurs B<sub>2</sub> attachées à un support solide via un lien acidoclivable type aryltriazène<sup>43</sup> et ont obtenu une polydispersité de 1,3 très inférieure aux valeurs obtenues pour des polycondensations aléatoires en solution.

### **3.2.1.c. Polyester de Bis-MPA préparés par la technique d'addition lente :**

Parmi les monomères AB<sub>2</sub> « classiques », l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (Bis-MPA) a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son faible coût. Nous avons également focalisé notre attention sur ce monomère pour préparer des copolymères hyper-ramifiés à cœur photosensible et écorce photoinerte. En effet, il nous paraît indispensable de conserver la meilleure transparence UV/Visible autour des sites photoclivables au sein des résines composites dentaires. La présence de structures aromatiques dans l'écorce peut être source d'une absorption UV/Visible compétitive et responsable d'une rigidification supplémentaire du polymère. La structure aliphatique du Bis-MPA est donc un bon choix pour créer une écorce potentiellement photoinerte.

Malmström et Hult<sup>44</sup> ont étudié la polycondensation du Bis-MPA en masse à l'état fondu sous catalyse acide et pression réduite. Dans un « pseudo protocole une étape » et à partir de TMP pris comme molécule-cœur, des polyesters hyper-ramifiés ont été préparés à partir de Bis-MPA ajouté par fraction, chaque fraction correspondant à une nouvelle génération « théorique » d'unité AB<sub>2</sub>. Les DR calculés (définition de Fréchet d'environ 0,8 (masses théoriques > 44000 g/mol) sont très élevés par rapport aux prévisions théoriques de Frey *et al.* Hult *et al.*<sup>45</sup> ont également examiné l'influence de quelques paramètres pour une stoechiométrie de 1 : 1 entre les groupes carboxyliques et hydroxyles du polyol-cœur. Dans les conditions optimales (température de réaction 140-170°C), le milieu réactionnel consiste en 2 phases où le Bis-MPA cristallin (T<sub>f</sub> = 180-190°C) se dissout très progressivement dans le polyol fondu. Le processus s'apparente à une addition lente avec un système cœur. Le

meilleur système fait appel au TMP ( $T_f \sim 60-62^\circ\text{C}$ ) plutôt qu'un polyol type pentaérytritol éthoxylé (liquide visqueux à température ambiante).

Hult *et al.* ont caractérisé la structure de tels polyesters de Bis-MPA<sup>44,46</sup> par RMN  $^{13}\text{C}$ . Les carbones quaternaires correspondant à chaque type d'unité D, L, T ont des déplacements spécifiques de 50,2, 48,20 et 46,20 ppm alors que la forme acide apparaît à 49,5 ppm. Hult *et al.* ont étudié l'évolution de la composition en chaque type d'unité par rapport à celle calculée à partir du modèle de Frey *et al.*<sup>39</sup> pour une polymérisation en masse sans addition lente. Dans ces conditions, la proportion d'unités dendritiques pour un taux de conversion de 95 % ne peut excéder 17% car les unités terminales sont plus accessibles que les unités linéaires avec un DR de 0,32 (définition de Frey) alors qu'un DR de 0,47 est obtenu lors d'une addition lente.

Ces rappels montrent qu'il est possible d'obtenir une structure polyester ramifiée lorsque la polycondensation du Bis-MPA est réalisée par addition lente sur un polyol cœur avec solubilisation très progressive du monomère dans la « masse ».

### **3.3. Recherche de méthode de préparation de structures copolymères hyper-ramifiées photosensibles :**

Comme nous l'avons évoqué, le Bis-MPA est un monomère qui nous intéresse *a priori* pour la formation de l'écorce autour d'un cœur photosensible. Nous avons d'abord travaillé autour d'un cœur aryltriazénique. La méthode de synthèse développée par Hult, Frey et Malmström est inenvisageable dans le cas des triazènes. Elle conduirait à la destruction rapide de ces unités en raison de leur très forte acido-sensibilité. Dans le cas des aryltriazènes, il a donc été nécessaire de rechercher des méthodes de synthèse permettant la polycondensation rapide d'un monomère  $\text{AB}_2$  de type Bis-MPA dans des conditions aussi douces que possibles et les références sont quasi-inexistante en la matière.

#### **3.3.1. Polytransestérification en présence de catalyseur type biguanidine :**

##### **3.3.1.a. Transestérification d'huiles végétales par des catalyseurs polyazotés :**

Nous ne présenterons pas le détail de nos essais car beaucoup n'ont pas abouti. Cependant, au cours de notre travail, nous avons trouvé un catalyseur très efficace permettant la polycondensation de l'ester de méthyle du Bis-MPA (cf fig (3-10)). Indépendamment de la problématique générale, ce résultat est intéressant pour la préparation de telles structures polyester dont l'importance industrielle est croissante. Au cours de recherches sur une

possible voie de polyestérification *via* la formation entre un alkylchloroformate et un acide carboxylique d'un anhydride mixte carboxylique-carbonique, nous nous sommes intéressés à des catalyseurs polyazotés développés récemment par Gelbard *et al.*<sup>47,48</sup>. Préalablement, Schuchardt *et al.*<sup>49</sup>, dans une revue sur les méthodes de transestérification d'huiles végétales, notamment par MeOH, a comparé plusieurs bases non ioniques parmi lesquelles la TEA, la pyridine, la DMAP, des amidines telles que le DBU et le DBN, des guanidines telles que la TBD et la TMG et des triamino(imino)phosphoranes tels que le BEMP. Les guanidines ont démontré une plus grande activité catalytique. Leur grande efficacité s'explique par une très forte basicité (pKa 25,2 dans MeCN) qui assure la déprotonation de l'alcool et sa supériorité par rapport à des bases telles que DBU ou BEMP est la conséquence d'une très bonne accessibilité du site catalytique (doublet non-liant de l'azote) avec un transfert de proton rapide de l'alcool vers la guanidine. Un autre avantage des guanidines est de pouvoir être accrochées sur support polymère par un grand nombre de méthodes<sup>48</sup>.

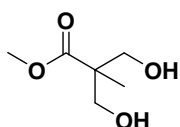
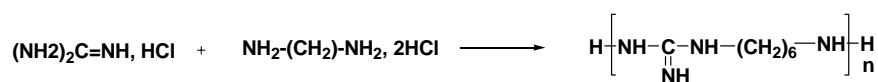
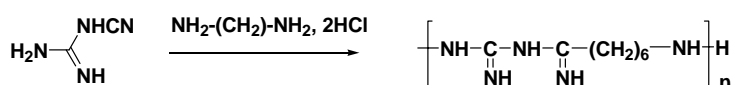


Fig (3-10) : Ester de méthyle du Bis-MPA

Gelbard *et al.* ont pu préparer efficacement de nouveaux catalyseurs dont l'activité catalytique est supérieure à celle des guanidines. Ces catalyseurs sont des biguanidines et plus généralement des polyguanidines<sup>47</sup>. Ces polyguanidines sont obtenues par polycondensation à partir de  $\alpha,\omega$ -diamine (éventuellement N-substituée) et de dicyanamide ou de  $\alpha,\omega$ -diamine avec soit une guanidine ou une cyanoguanidine au cours de laquelle les sites basiques sont formés. Une autre méthode consiste à réaliser la polymérisation anionique de carbodiimides, et les oligomères obtenus ont des unités répétitives type bisguanidine (fig (3-11))



a) Polycondensation d'un diamine avec une guanidine



b) Polycondensation d'un diamine avec une cyanoguanidine

Fig (3-11) : Préparation par polycondensation de polyguanidines

Des biguanidines moléculaires (cf fig (3-12)) suffisent cependant à promouvoir très efficacement la transestérification de triglycérides (type huile végétale d'arachide) par le méthanol dans des conditions de température modérées<sup>46</sup>. Dans le cas de la biguanidine BG1, avec un ratio molaire MeOH/ester/catalyseur de 2,3/1/0,02, le rendement est de 68% après 5 min et de 81% avec BG2 à 70°C. Ces très bons rendements (efficacité catalytique près de 30 fois supérieure à celle des guanidines<sup>50,51</sup>) nous ont donc incité à regarder la capacité de ces catalyseurs pour des polytransestérifications, particulièrement de l'ester de méthyle du Bis-MPA.

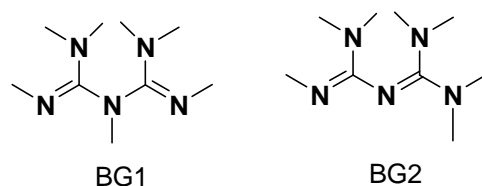
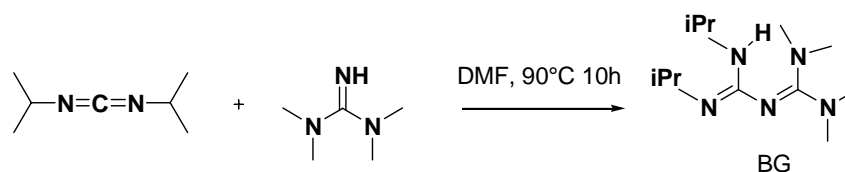


Fig (3-12) : Structures biguanidine N-substituée à conjugaison croisée BG1 et conjugaison étendue BG2

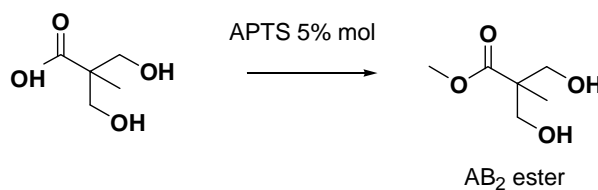
### 3.3.1.b. Synthèse d'un catalyseur type biguanidine par adduit de la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine et du 1,3-N,N-diisopropylcarbodiimide :



Nous avons préparé un catalyseur type BG2 par addition de la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine et du 1,3-N,N-diisopropylcarbodiimide dans le DMF à chaud selon la méthode de Gelbard *et al.*<sup>46</sup> qui reprend la synthèse de guanidines par addition nucléophile d'une amine sur un carbodiimide, explicitée dans un certain nombre d'exemples<sup>52</sup>. Le produit BG (1,1-diméthyl-2-N,N'-diisopropylacetamidine-3,3diméthylguanidine) est récupéré pur après concentration et recristallisation dans l'éther avec un rendement de 92%.

L'adduit BG a une caractérisation simple en RMN <sup>1</sup>H. En effet, on observe notamment un multiplet (sextuplet) à 3,38 ppm couplé avec les protons d'un double doublet à 1,18 ppm et ces signaux sont respectivement attribuables au CH et CH<sub>3</sub> des substituants isopropyle. La moitié issue de la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine est caractérisée par 1 pic singulet correspondant à tous les méthyles amino. En RMN <sup>13</sup>C, deux signaux à 164,05 ppm et 157,54 ppm montrent l'environnement chimique différent des deux carbones engagés dans des liaisons imines. Le spectre d'absorption IR montre en particulier des bandes caractéristiques de «stretching» des C=N à 1602 et 1540 cm<sup>-1</sup> ainsi que des bandes très intenses de «stretching» du N-H à 3488 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3.1.c. Synthèse de l'ester de méthyle du Bis-MPA (AB<sub>2</sub> ester) :

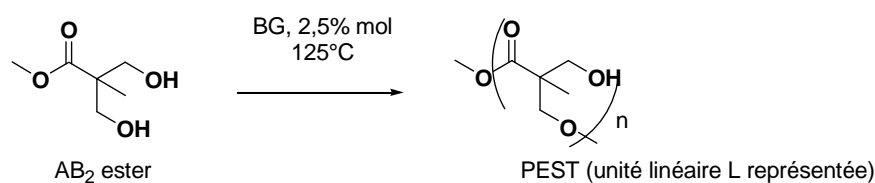




L'ester de méthyle du Bis-MPA a été préparé par catalyse acide avec l'acide p-toluène sulfonique comme catalyseur. Le méthanol est utilisé comme solvant et l'estérification est réalisée au reflux. Le rendement est probablement quantitatif, nous obtenons près de 89%, car une partie du produit n'est pas récupérée après extraction et lavage avec Et<sub>2</sub>O/eau.

L'estérification du Bis-MPA par le méthanol est mise en évidence par l'apparition d'un singulet à 3,77 ppm en RMN <sup>1</sup>H et d'un carbone tertiaire à 67,25 ppm en RMN <sup>13</sup>C. On note que l'on retrouve, pour la signature des protons méthyléniques en α des groupes hydroxyle, un multiplet caractéristique entre 3,93 ppm et 3,77 ppm.

### 3.3.1.d. Synthèse de poly(Bis-MPA) par polytransestérification de l'ester de méthyle du Bis-MPA (PEST) :



Afin de tester l'efficacité de BG en polytransestérification, nous avons réalisé la polycondensation de AB<sub>2</sub> ester en masse (polycondensation aléatoire) en présence de 2,5% massique du catalyseur BG. Pour ce type de réaction, il est impossible de travailler à une température trop basse, non pas en raison du catalyseur, mais dès les premiers oligomères formés, l'augmentation de la viscosité est rapide et il est nécessaire de maintenir un « melt » aussi longtemps que possible. Les conditions dans lesquelles nous avons opéré sont optimisables, en particulier nous avons travaillé sur des quantités faibles compliquant une technique d'addition lente.

La réaction a été conduite à 125°C, sous pression réduite (4 mm Hg) avec une montée progressive en température jusqu'à 125°C. La viscosité du milieu augmente rapidement et après 12h, la réaction est stoppée. Le polymère formé est isolé à température ambiante par précipitation dans Et<sub>2</sub>O à partir d'un volume minimum d'acétone. Le polymère récupéré, avec un rendement de 77%, se présente sous la forme d'un solide amorphe blanchâtre.

#### ○ Caractérisation RMN et IR de PEST :

Le polymère obtenu a été caractérisé en RMN <sup>1</sup>H dans l'acétone-d<sub>6</sub> (figure (3-13)). On observe les pics caractéristiques des poly(Bis-MPA)<sup>44,46,53</sup>. Deux massifs très larges apparaissent respectivement à 4,27 ppm et 3,68 ppm que les travaux préliminaires de A. Hult ont permis d'attribuer aux protons méthyléniques en α de sites hydroxyle estérifiés et libres

respectivement. La présence de différents types d'unités (D, T, L) induit plusieurs singulets larges pour les CH<sub>3</sub> adjacents au carbone quaternaire à 1,32 ppm, 1,21 ppm et 1,14 ppm. Dans l'acétone-d<sub>6</sub>, les protons hydroxyle libres donnent un signal très large confondu avec les protons méthyléniques.

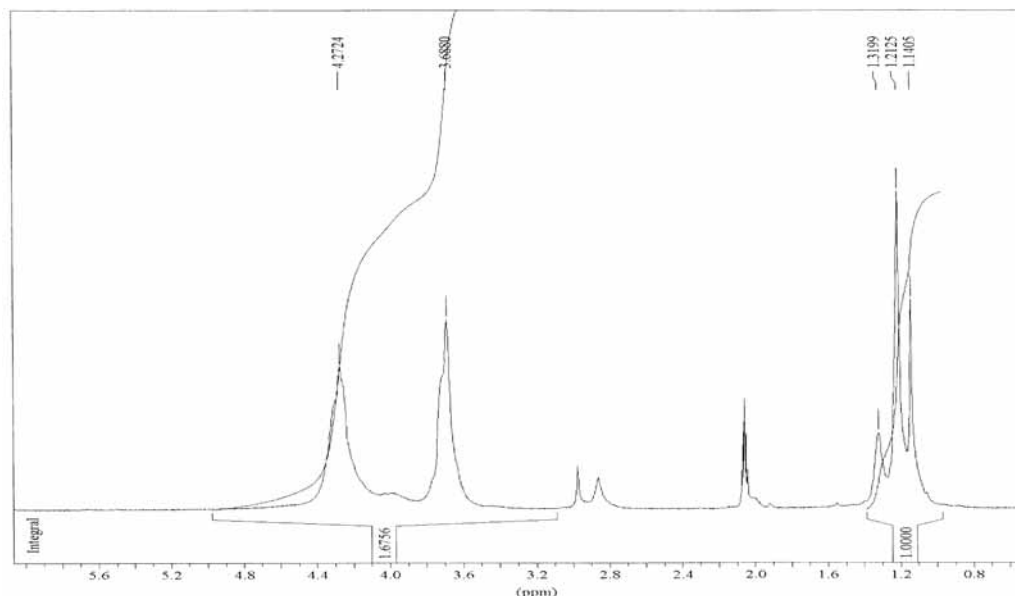


Fig (3-13) : Spectre RMN <sup>1</sup>H de PEST obtenu par transestérification de l'ester de méthyle du Bis-MPA en présence de BG

La RMN <sup>13</sup>C fournit également un spectre en parfait accord avec les données de A. Hult (apparition d'une multiplicité de pics autour de 65-63 ppm typiques des carbones méthyléniques et d'une multiplicité de pics autour de 18,5 ppm pour les CH<sub>3</sub> adjacents au carbone quaternaire de chaque unité répétitive). La structure hyper-ramifiée est confirmée par la signature distincte des carbones quaternaires propres à chaque type d'unités D, L et T (51,9 ppm, 50,19 ppm, 48,29 ppm dans l'acétone-d<sub>6</sub> A. Hult.)

○ *Détermination des masses molaires et des propriétés thermiques :*

Les masses molaires ont été déterminées par SEC dans le THF et les propriétés thermiques par DSC (cf Tableau (3-4)).

<b>M<sub>n</sub> (g/mol)</b>	<b>M<sub>w</sub> (g/mol)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>
1253	1480	-4,5°C	-

Tableau (3-4) : Masses molaires de PEST déterminées par SEC dans le THF (calibration par rapport aux PS standards linéaires) et propriétés thermiques déterminées par DSC

Les masses mesurées ne sont pas élevées et sont de nouveau sous-estimées en raison de la structure hyper-ramifiée de ce polymère. Une caractérisation MALDI-TOF nous permet cependant de détecter des masses allant jusqu'à environ 3500 m/z même si les principaux signaux apparaissent entre 900 et 1400 m/z. Nous ne pouvons attendre des masses très

élevées compte tenu du caractère aléatoire de la polycondensation et des conditions opératoires. Néanmoins, nous avons la preuve de l'efficacité de ce type de catalyseur et nous pouvons penser qu'il est possible de travailler à des températures plus basses.

La détection MALDI-TOF a notamment mis en évidence deux types de populations (cf tableau (3-5)). Dans chacune des séries, la masse du motif répétitif mesuré est d'environ 116, la valeur attendue après départ d'une molécule de MeOH à chaque condensation. Les 2 séries sont décalées. Par le calcul, nous retrouvons que la série 1 correspond à une chaîne hyper-ramifiée possédant une unité focale ester de méthyle du Bis-MPA de masse 146 complétée par  $x$  motifs répétitifs de masse 116 (avec adduit de Na). La deuxième série est identique mais la masse de l'unité focale théorique est de 116, ce qui ne peut se produire que si des cyclisations surviennent au cours de la polycondensation. Cet évènement est décrit dans la plupart des polycondensations aléatoires de monomères  $AB_n$  et, de plus, limite les masses molaires<sup>42,28</sup>. La technique d'addition lente de monomères  $AB_n$  dont nous avons exposé les principes permet de réduire ce phénomène.

Le spectre MALDI-TOF (cf Annexes) obtenu avec le produit PEST est caractéristique d'un polymère à structure hyper-ramifiée c'est-à-dire que l'on observe une multiplicité de signaux autour de chacun des pics principaux détectés. Cette multiplicité s'explique d'ordinaire par les différentes abondances isotopiques du carbone mais, dans le cas présent, pas seulement. La masse du motif répétitif observée est environ 116, mais elle dépend en fait de la structure du polymère hyper-ramifié, notamment à proximité de l'unité focale où on a plus de chances de trouver des unités dendritiques (modèle de Frey *et al.*). Les unités dendritiques ont une masse de 115 tandis que les unités linéaires ont une masse de 116 et les unités terminales de 117. En s'éloignant du cœur, on rencontrera plus d'unités linéaires et donc il y aura de plus en plus de contributions de type 116. La répartition de ces unités dans la structure du polymère influence donc la valeur des pics détectés en MALDI-TOF. Sur l'exemple schématisé ci-dessous (fig (3-14)), on compte 1 unité focale de masse 146 (par exemple), 3 unités T, 4 unités L et 1 unité D d'où une masse de 1078 contre une masse de 1074 si on avait considéré que des unités linéaires.

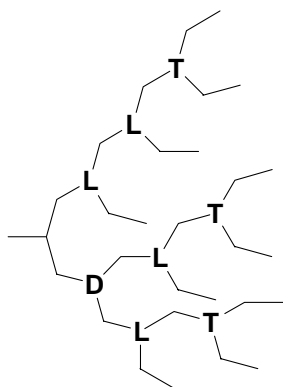


Fig (3-14) : Représentation schématique d'une structure hyper-ramifiée de type PEST

Dans l'interprétation de notre spectre MALDI-TOF, on part d'une unité focale de masse 146 mais on doit rajouter un décalage de 2 pour retrouver la plupart des pics de la série 1. C'est le même cas de figure avec la série 2.

<b>Pics MALDI-TOF</b>			
<b>Série 1</b>	<b>Série 1 calculée</b>	<b>Série 2</b>	<b>Série 2 calculée</b>
983,7	984	951,5	952
1099,8	1100	1068,5	1068
1215,8	1216	1183,9	1184
1331,9	1332	1300,0	1300
1448,0	1448	11416,0	1416
1564,2	1564	1532,1	1532
1680,3	1680	1648,2	1648
1549,6	1796	1764,2	1764
1912,5	1912	1880,3	1880
2029,4	2028	1996,3	1996
2145,5	2144	2112,4	2112
2260,8	2260	2229,1	2228
2376,5	2376	2346,6	2344

Tableau (3-5) : Séries de pics observés par analyse MALDI-TOF de PEST et retrouvés par le calcul

Le catalyseur BG permet donc une synthèse rapide et efficace de poly(Bis-MPA) avec l'avantage de pouvoir travailler à des températures plus basses que pour la polycondensation du Bis-MPA en catalyse acide et de partir d'un monomère AB<sub>2</sub> ester liquide à température ambiante et soluble dans la plupart des solvants organiques. C'est une méthode de synthèse des poly(Bis-MPA) hyper-ramifiés qui s'avère intéressante, notamment dans une optique de polycondensation avec addition lente.

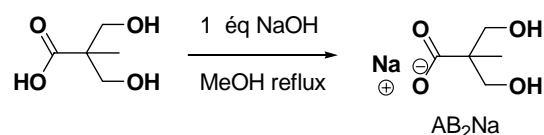
Cependant, cette recherche conduite dans le but de préparer des prépolymères hyper-ramifiés de type cœur-écorce, possédant un « cœur » photosensible de type aryltriazène, n'a pas abouti à ce jour. Ces synthèses ont été envisagées à partir d'un cœur type poly(ester-aryltriazène) tel que décrit précédemment, avec création d'une « coquille » inerte de poly(Bis-MPA) à partir de AB<sub>2</sub> ester ajouté lentement ou de manière fractionnée au milieu réactionnel. Le catalyseur BG est inopérant dans le DMF où les poly(ester-aryltriazène)s sont solubles. La solubilité des poly(ester-aryltriazène)s est très médiocre dans le toluène et il est nécessaire de chauffer au-delà de 100°C, température à laquelle les triazènes commencent à se décomposer. Le tétraéthylèneglycol comme solvant conduit à la dégradation du poly(triazène) alors que ces unités sont normalement stables en présence de bases fortes.

Nous avons montré qu'il était possible de synthétiser des poly(ester-aryltriazène)s à partir du monomère AB<sub>2</sub> triazénique sous sa forme carboxylate par activation avec le CMPI. Bien que nous n'ayons pas été capables d'avoir une connaissance précise des masses des poly(ester-aryltriazènes) et en dépit de défauts structuraux apparaissant dans les chaînes polymères, nous avons entrepris la préparation d'un polymère hyper-ramifié cœur photosensible/écorce inerte selon un protocole en une étape. Nous montrons dans le chapitre 4 que la présence de ces défauts structuraux ne pénalise en rien la photosensibilité du polymère.

### 3.3.2. Synthèse d'un copolymère de poly(ester-aryltriazène) et de poly(Bis-MPA) à structure hyper-ramifiée :

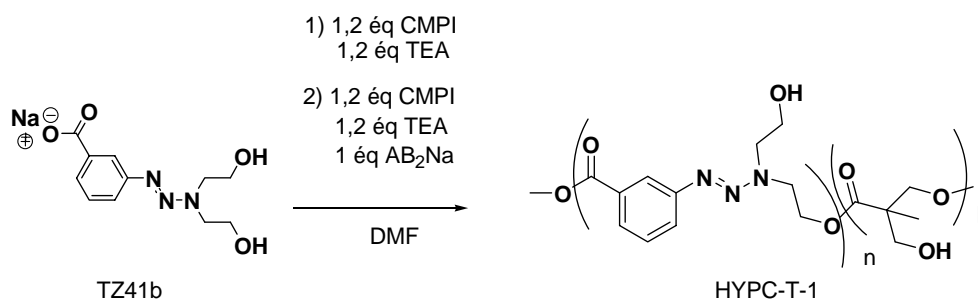
Pour obtenir un copolymère à structure hyper-ramifiée dont le cœur est photosensible (poly(ester-aryltriazène)), nous avons suivi une méthode approchant la technique d'addition lente de monomères type AB<sub>2</sub> à un système de molécule-cœurs en croissance. Dans notre cas, les molécule-cœurs sont constituées d'oligomères ou de polymères poly(ester-aryltriazène)s type HYPT0-1ech2 porteurs d'une multitude d'extrémités hydroxyle et synthétisés en présence de CMPI. Pour poursuivre la croissance des chaînes polymères par un monomère type Bis-MPA sans isoler les molécule-cœurs, le sel de sodium du Bis-MPA (AB<sub>2</sub>Na) a été ajouté graduellement au milieu réactionnel contenant les chaînes poly(ester-aryltriazène)s déjà préformées. La croissance des chaînes est alors assurée par de nouveaux maillons aliphatiques condensés aux groupes OH des molécule-cœurs en concentration beaucoup plus forte que celle des groupes hydroxyle des monomères AB<sub>2</sub>Na libres dans le milieu réactionnel. La forme carboxylate du Bis-MPA (AB<sub>2</sub>Na) assure la croissance des chaînes en utilisant de nouveau le CMPI.

#### 3.3.2.a. Synthèse du sel de sodium du Bis-MPA (AB<sub>2</sub>Na) :



Le monomère AB<sub>2</sub>Na a été préparé en ajoutant une quantité équimolaire de soude à une solution de Bis-MPA dans MeOH au reflux (rendement quantitatif). Le produit doit être séché soigneusement avant sa polycondensation.

### 3.3.2.b. Synthèse du poly(1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)-co-Bis-MPA) à structure hyper-ramifiée (HYPC-T-1):



La préparation des oligomère-cœurs de poly(ester-aryltriazène) a été réalisée selon un protocole semblable à celui décrit en 3.1.3. à partir de TZ41b, en présence de 1,2 équivalent de chacun des réactifs (CMPI, TEA) dans le DMF à température ambiante. Après 80h, la polycondensation de TZ41b a été réalisée aléatoirement, et sans recherche du contrôle de la structure, puis les monomères AB<sub>2</sub>Na sont ajoutés en deux temps, chacun correspondant à la création d'une nouvelle génération. Pour la première génération, la quantité de AB<sub>2</sub>Na ajoutée est égale à la quantité de TZ41b utilisée pour former les oligomère-cœurs. Pour la génération suivante, la quantité de AB<sub>2</sub>Na ajoutée est doublée. La quantité totale correspondant à chaque génération a été régulièrement additionnée en 5 fois sur une période de 12h. Par rapport à la fraction de AB<sub>2</sub>Na ajoutée, 1,2 équivalent de TEA est simultanément introduit. Après 120h et concentration du mélange, le copolymère HYPC-T-1 est isolé par précipitation dans l'eau et lavage intensif à l'acétate d'éthyle, au THF et finalement à l'éther avec un rendement de 32,31 %. Ce rendement est calculé par rapport à la quantité molaire initiale d'acide 3-aminobenzoïque utilisé pour la préparation de TZ41b. Il est supérieur à ce que nous obtenons lorsqu'on arrête la polycondensation par étapes au poly(ester-aryltriazène)-cœur. Ce rendement n'est pas très satisfaisant, il peut être dû, pour partie, au fait que les masses molaires théoriques attendues ne sont pas élevées et qu'une partie des oligomères attendus sont hydrosolubles et donc perdus lors de la précipitation.

#### o Caractérisation RMN et IR de HYPC-T-1 :

La présence des deux parties de ce copolymère apparaît clairement en RMN où les signaux respectifs des poly(ester-aryltriazène)s et des poly(Bis-MPA) sont identifiables (les spectres <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C sont donnés en Annexes), même si le recouvrement important des protons en α d'un groupe hydroxyle libre ou estérifié rend la lecture du spectre difficile. De même que pour HYPT0-1ech2, on détecte la présence de défauts structuraux.

La diminution de la quantité de protons hydroxyle portés par des unités aryltriazènes a permis d'estimer le taux d'extrémités hydroxyle consommées par addition de monomères AB<sub>2</sub>Na à environ 30%. Les pics des méthylènes des unités Bis-MPA apparaissent à 4,15 ppm et 3,43 ppm. Un pic important à 3,83 ppm pourrait s'expliquer par la présence de chaînons hydroxyéthyle sur les unités aryltriazènes non estérifiées plus les signaux correspondant à des protons de chaînons hydroxyéthyle aryltriazéniques condensés par un monomère AB<sub>2</sub>Na. L'intégration des pics à 1,1 ppm (méthyles en  $\alpha$  des carbones quaternaires des unités type Bis-MPA) comparée à celle des protons aromatiques dans les unités aryltriazènes montre qu'il y a deux fois plus d'unités AB<sub>2</sub>Na condensées que d'unités TZ41b. Il y a donc un déficit par rapport aux prévisions (2 générations de Bis-MPA correspondent à un nombre d'unités répétitives trois fois plus grand que le nombre d'unités TZ41b au coeur).

Le spectre RMN <sup>13</sup>C conforte cette structure incluant des unités aryltriazènes condensées sur d'autres unités aryltriazènes ou condensées avec une unité Bis-MPA et des unités Bis-MPA condensées sur d'autres unités Bis-MPA. L'analyse du spectre indique l'isomérisation des liens triazènes qui en complique la lecture. On note comme attendu plusieurs signaux dus aux carbonyles à environ 172 ppm pour les esters de Bis-MPA et 165 ppm pour les esters aryltriazéniques. On observe également trois pics à 50,36 ppm, 48,34 ppm et 45,61 ppm caractéristiques d'unités Bis-MPA terminales, linéaires et dendritiques. Un pic de faible intensité à 47,53 ppm résulterait d'unités focales de type sel de sodium du Bis-MPA montrant que des chaînes, minoritaires, de poly(Bis-MPA) seraient mélangées avec le copolymère cœur/écorce.

Cette analyse RMN indique qu'en dépit d'une addition lente des monomères AB<sub>2</sub>Na, tous les monomères AB<sub>2</sub>Na n'ont pas été condensés sur des groupes hydroxyle en croissance. Il est probable, qu'en raison de l'addition fractionnée et non continue de AB<sub>2</sub>Na, une partie se soit auto-condensée donnant des polymères hyper-ramifiés hydrosolubles qui ont été en partie éliminés lors de la précipitation du copolymère cœur/écorce. Il se pourrait aussi que la polycondensation à température ambiante, dans le DMF, en présence de CMPI et de TEA ne remplisse pas tous les pré-requis théoriques associés à la technique d'addition lente (rappelons qu'il est nécessaire que les réactions de condensation doivent être très rapides et que les monomères AB<sub>2</sub>Na n'ont pas la même réactivité que les monomères TZ41b). Néanmoins, malgré ces quelques imperfections la réalisation d'un copolymère hyper-ramifié du type cœur-écorce a pu être effectuée avec succès.

○ *Détermination des masses molaires et des propriétés thermiques :*

Les valeurs des masses molaires, déterminées par SEC dans le DMF (solubilité relative dans le THF), et des données thermiques, déterminées par DSC, sont rassemblées dans le tableau (3-5).

Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
1581	2172	10	157

Tableau (3-5) : Masses molaires de HYPC-T-1 déterminées par SEC dans le DMF (calibration par rapport aux PS standards linéaires) et propriétés thermiques déterminées par DSC

Bien que la présence du poly(Bis-MPA) ait amélioré la détection RI en SEC, les valeurs restent encore approximatives. Ces données indiquent des masses supérieures à celles obtenues pour HYPT0-1ech2. Les conditions optimales d'une addition lente permettrait sans doute d'atteindre des masses plus élevées mais la polymolécularité de 1,37 témoigne d'un certain contrôle de la structure. Enfin, la chute de la T<sub>g</sub> confirme bien la présence de l'écorce extérieure poly(Bis-MPA) puisque de tels polymères se caractérisent par des T<sub>g</sub> faibles. La valeur de la température de décomposition est celle attendue et confirme la présence du cœur poly(ester-aryltriazène).

La conception de prépolymères hyper-ramifiés où les parties constitutives ont des propriétés thermo-mécaniques propres devrait être *a priori* un avantage pour une photodégradation efficace des résines réticulées incorporant de tels systèmes. Ce point sera abordé dans la dernière partie du Mémoire.

Nous avons donc décrit une méthode de synthèse nous permettant de donner partiellement forme à notre idée. En effet, la synthèse tardive de HYPC-T-1 ne nous a pas permis de réaliser la fonctionnalisation finale par des méthacrylates et d'obtenir le prépolymère HYPC-T-2 comme élément constitutif d'une formulation adhésive photosensible.

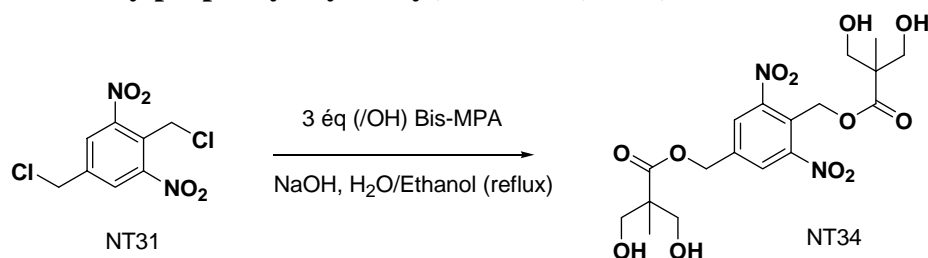
### 3.3.3. Synthèse de poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique acide) à structure hyper-ramifiée et à cœur photosensible dinitrobenzylique:

Nous avons choisi de « bâtir » une structure hyper-ramifiée autour de l'unité photosensible « 2,6-dinitrobenzylique » afin de parvenir à un prépolymère copolymérisable dans une formulation photopolymérisable. En effet, le composé NT33 n'ayant pas pu être polymérisé, une structure prépolymère hyper-ramifiée suffisamment dense, éloignant les unités méthacrylates des groupes nitro aromatiques inhibiteurs, devrait empêcher les espèces réactives (radicalaires) de diffuser vers le centre photosensible et permettre la polymérisation.



Dans ce but, nous avons appliqué la méthode de Frey *et al.* à partir d'une molécule-cœur photoclivable de type B<sub>4</sub>, le squelette hyper-ramifié étant construit avec un polyester de Bis-MPA. Les très bonnes stabilités thermique et chimique en milieu acide des unités o-nitrobenzyliques ont rendu cette synthèse possible, avantage indéniable par rapport aux aryltriazènes.

### 3.3.3.a. Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis (1',3'-dihydroxy-2'-méthylpropanoyloxyméthyl) benzène (NT34):



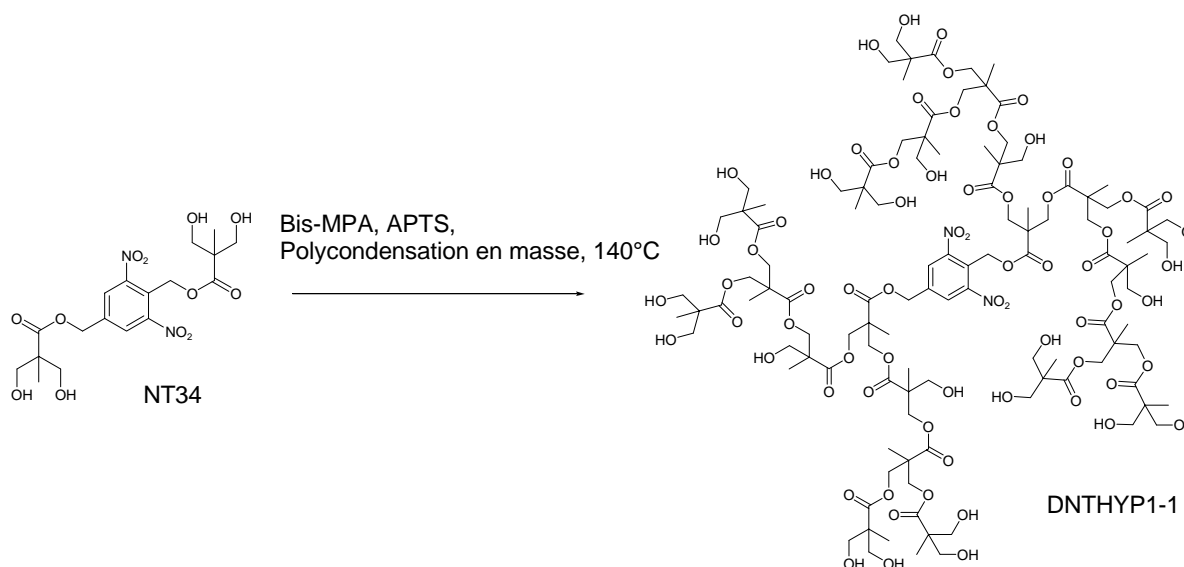
Le composé-cœur « type B<sub>4</sub> » est préparé par substitution en milieu faiblement basique des 2 chlores benzyliques selon le protocole de Reichmanis *et al.*<sup>54</sup> déjà utilisé pour la préparation de NT51. La substitution par le Bis-MPA permet le greffage simultané de 4 OH à la périphérie de l'unité 2,6-dinitrobenzylique. Le sel de sodium du Bis-MPA est préparé *in situ* à partir d'une solution de soude et la réaction est réalisée au reflux d'un mélange eau/éthanol en présence d'un excès de Bis-MPA. Les conditions n'ont pas été optimisées, mais l'emploi d'un plus grand excès de Bis-MPA pourrait augmenter le rendement. Après 10h de reflux, et élimination de l'excès de Bis-MPA, le produit NT41 est isolé pur par chromatographie flash avec un rendement de 27,8%.

En dépit de l'isolation délicate de NT34, le Bis-MPA a été choisi pour son faible coût et la possibilité d'étendre les ramifications avec le même monomère AB<sub>2</sub> (Bis-MPA). De plus, ce dernier permet d'obtenir une structure dense à proximité des nitro aromatiques et produit un système-cœur de T<sub>f</sub> = 92-95°C.

Le composé NT34 a, comme tous les dérivés 2,6-nitrobenzyliques, une signature RMN dissymétrique. Les deux substituants Bis-MPA sont caractérisés chacun par des carbones quaternaires, secondaires et primaires propres. Les 2 groupes de CH<sub>2</sub> en α des OH terminaux ont des déplacements respectifs de 67,11 et 65,65 ppm. L'apparition de bandes IR intenses confirme l'estérification des positions benzyliques (1737 cm<sup>-1</sup> et 1240 cm<sup>-1</sup>) avec disparition des bandes de «stretching» C-Cl. On note également des bandes intenses de «stretching» OH autour de 3500 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3.3.b. Synthèse du poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique) avec cœur 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène (DNTHYP1-1) :

La méthode employée pour préparer le prépolymère est intermédiaire entre celle suivie par Hult *et al.*<sup>46</sup> et celle suivie par Frey et Burgath<sup>15</sup> afin d'approcher un processus d'addition lente de monomères AB<sub>2</sub> à des molécule-cœurs.



La molécule-cœur NT34 ( $T_f = 92-95^\circ\text{C}$ ) a été placée, à l'instant initial, dans le réacteur à  $140^\circ\text{C}$  sous pression réduite pour éliminer l'eau formée tout au long de la polycondensation. Dès fusion de la substance-cœur, le Bis-MPA est introduit progressivement pour que le ratio R des fonctions acides portées par des Bis-MPA non-réagis sur le nombre de groupes hydroxyle appartenant aux molécule-cœurs ou aux squelettes hyper-ramifiés en croissance reste faible et que la condensation d'un Bis-MPA sur un autre soit défavorable. La synthèse de chaque génération a été scindée en 3 ajouts successifs de Bis-MPA : ainsi le ratio R théorique ne doit pas excéder 1/3 à un instant t. Comme le Bis-MPA ne se solubilise que très lentement, chaque nouvel ajout n'a été déclenché qu'après passage du Bis-MPA dans la solution de viscosité croissante.

La durée totale de la polycondensation est de 50h. Le polymère se présente sous la forme d'une huile visqueuse devenant pâteuse à température ambiante. Compte tenu de la forte hydrosolubilité du prépolymère et du Bis-MPA (ajoutée aux faibles masses molaires attendues), il n'a pas été possible d'isoler le polymère par précipitation, le traitement a été limité à quelques lavages au méthanol et à l'eau distillée. Le rendement en produit isolé est de 65%.

La RMN est typique des poly(Bis-MPA). Pour le proton ( $\text{DMSO-d}_6$ ), les  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  d'hydroxyles libres et estérifiés donnent des signaux caractéristiques à 3,40-3,60 ppm et 3,97-4,10 ppm et les méthyles en  $\alpha$  du carbonyle présentent une résonance multiple à 0,95-1,2 ppm (suivant le type d'unité D, L, T). On note aussi un massif large à 8,31 ppm (protons aromatiques de l'unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène) et deux singulets élargis à 5,40 et 5,30 ppm juxtaposés par 2 massifs larges (protons hydroxyliques terminaux des polyesters).

Pour le carbone (RMN quantitative, temps de relaxation D1 = 10s) représenté en figures (3-15) et (3-16), on observe une multiplicité de pics entre 175,67 et 173,33 ppm correspondant à divers carbonyles d'esters. Autour de 65,3 ppm et 64,2 ppm, apparaissent respectivement un massif large et un doublet. A partir de composés modèles, Hult *et al.* ont attribué les pics à 65,3 ppm au méthylène en  $\alpha$  de groupes hydroxyle estérifiés et les pics à 64,2 ppm aux méthylènes en  $\alpha$  de groupes hydroxyle libres. En revanche, il n'est pas possible d'identifier les carbones benzyliques de l'unité photosensible. La zone située entre 50,5 ppm et 46 ppm est caractéristique des carbones quaternaires dans les différents motifs répétitifs Bis-MPA ; et celle entre 17,5 ppm et 17 ppm correspond aux  $\text{CH}_3$  dans les différents motifs unitaires.

Cette analyse RMN démontre clairement la présence de l'unité photosensible qui est préservée pendant la polycondensation à  $140^\circ\text{C}$ . Tous les carbones aromatiques du composé NT34 ont pu être identifiés (150,30 ppm, 145,76 ppm, 128,70 ppm, et 125,64 ppm).

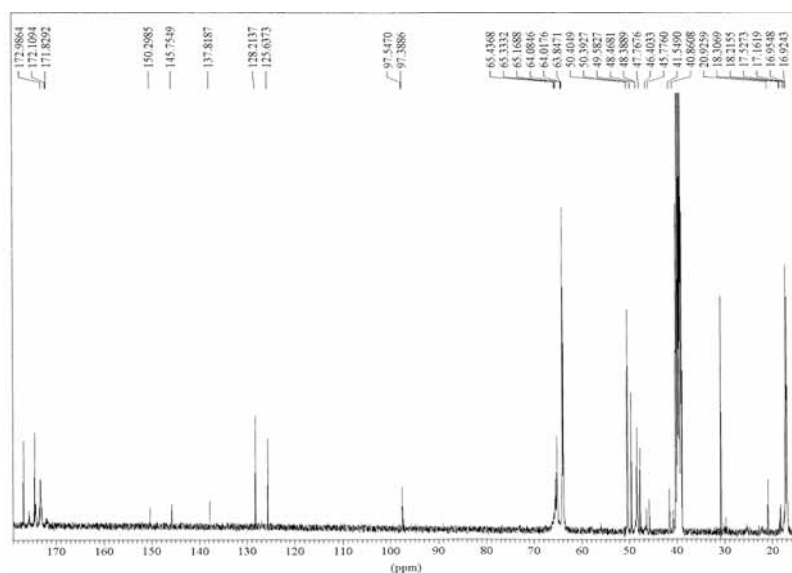


Fig (3-15) : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de DNTHYP1-1 (temps de relaxation 10s) dans  $\text{DMSO-d}_6$

La RMN  $^{13}\text{C}$  met également en évidence des signaux parasites autour de 137,83 ppm et à 97,55 ppm et 97,39 ppm qui sont compatibles avec la formation d'un carbanion tertiaire en  $\alpha$  du carbonyle générateur d'une double liaison et de  $\text{CH}_4$ , dans les conditions de catalyse acide, de température élevée et de pression réduite. Etant donné la présence des 2 pics (97,55 et

97,39 ppm), il est possible que ce réarrangement se produise au niveau des carbones des 2 motifs « Bis-MPA » greffés sur l'unité photosensible. Cette modification structurale (cf fig (3-17)) n'est *a priori* pas dommageable pour la photoréactivité du dinitro mais elle fait néanmoins apparaître de nouveaux chromophores (ester acrylique) dans le prépolymère.

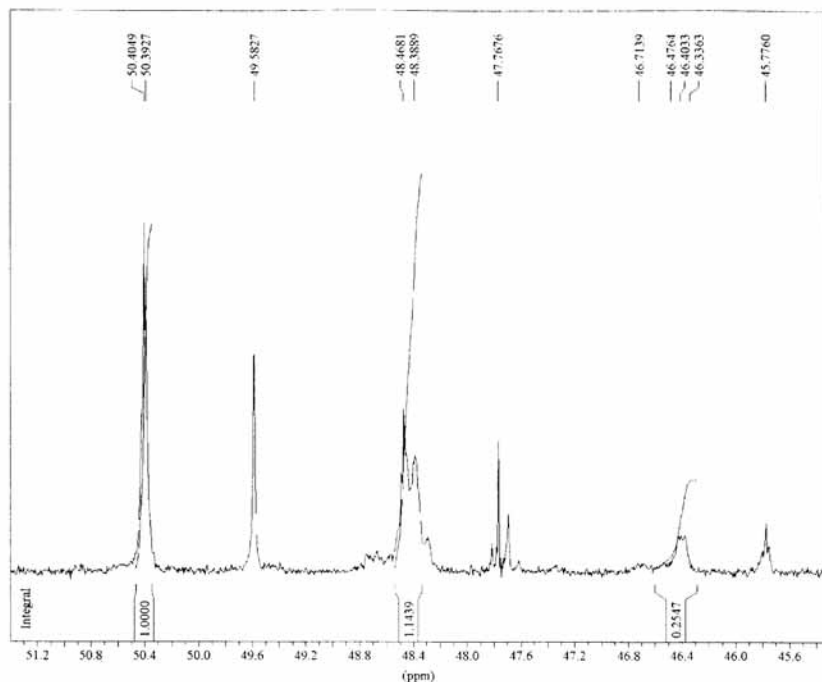


Fig (3-16) : Déplacements chimiques des carbones quaternaires en  $\alpha$  du carbonyle de l'ester dans les unités T ( $\delta=50,41$  ppm), L ( $\delta=48,48$  ppm) et D ( $\delta = 46,41$  ppm) dans DMSO- $d_6$

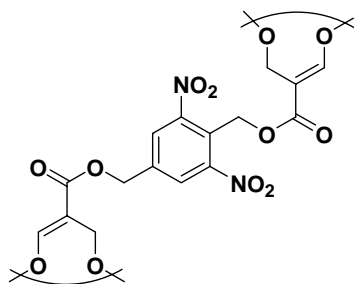


Fig (3-17) : Modification structurale supposée du cœur photosensible après polycondensation du Bis-MPA sous catalyse acide

Des signaux de faible intensité à 48,75 ppm ou à 45,75 ppm, caractéristiques des carbones quaternaires adjacents à un groupe focal acide, montrent qu'une partie des fonctions acides du Bis-MPA se sont condensées sur d'autres Bis-MPA. Il est très difficile d'estimer proportion de ces chaînes. Enfin, la présence de 2 pics quaternaires à 176,83 ppm et 49,58 ppm révèle la présence de monomère Bis-MPA résiduel non négligeable qu'il n'a pas été possible d'éliminer.

L'estimation du degré de ramification DR du produit (qui est un mélange de plusieurs composés dont le polymère à cœur photosensible) est de 0,53 selon la définition de Fréchet et

de 0,31 selon Frey. Dans notre cas, la faible valeur trouvée avec la définition de Frey n'est pas la plus pertinente ; elle est cependant significative de masses molaires plus faibles, ce que nous attendons.

Les masses molaires ont été mesurées en SEC dans le THF et les propriétés thermiques du matériau DNTHYP1-1 obtenu ont été évaluées par DSC. Ces données sont rassemblées dans le tableau (3-6) ci-dessous.

<b>Mn (g/mol)</b>	<b>Mw (g/mol)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>
977	1083	- 14,5°C	-

Tableau (3-6) : Masses molaires déterminées par SEC dans le THF (calibration par rapport aux PS standards linéaires) et Propriétés thermiques déterminées par DSC de DNTHYP1-1

La masse molaire du prépolymère peut également être estimée par RMN <sup>1</sup>H en considérant l'ensemble des protons associés aux méthylènes des unités estérifiées AB<sub>2</sub> et le signal élargi que attribués aux protons aromatiques de l'unité photosensible. La valeur trouvée de 3320 g/mol est surestimée étant donné que la RMN <sup>13</sup>C a mis en évidence la condensation de Bis-MPA avec d'autres molécules de Bis-MPA, mais elle peut être considérée comme une valeur limite supérieure alors que la SEC calibrée par rapport aux PS linéaires standards sous-estime la valeur des masses molaires. La valeur de la transition vitreuse est faible, ce qui attendu pour ce type de structure mais la présence résiduelle de Bis-MPA peut jouer le rôle de plastifiant.

Une caractérisation par MALDI-TOF du pré-polymère DNTHYP1-1 (cf Annexes) a également été tentée en matrice IAA. Le spectre obtenu met en évidence des masses allant jusqu'à 2200 m/z correspondant à plusieurs populations et une décomposition, au moins partielle, du pré-polymère sous irradiation laser (337 nm). Les principaux pics observés sont rassemblés dans le tableau (3-7).

<b>Pics MALDI-TOF</b>			
<b>Série 1</b>	<b>Série 1 calculée</b>	<b>Série 2</b>	<b>Série 2 calculée</b>
737,3	737	777,4	778
853,2	853	893,3	894
969,4	969	1009,5	1010
1085,5	1085	1125,5	1126
1201,5	1201	1241,6	1242
1317,6	1317	1357,7	1358
1433,7	1433	1473,6	1474
1549,6	1549	1589,7	1590

Tableau (3-7) : Séries de pics observés par analyse MALDI-TOF de DNTHYP1-1 et retrouvés par le calcul

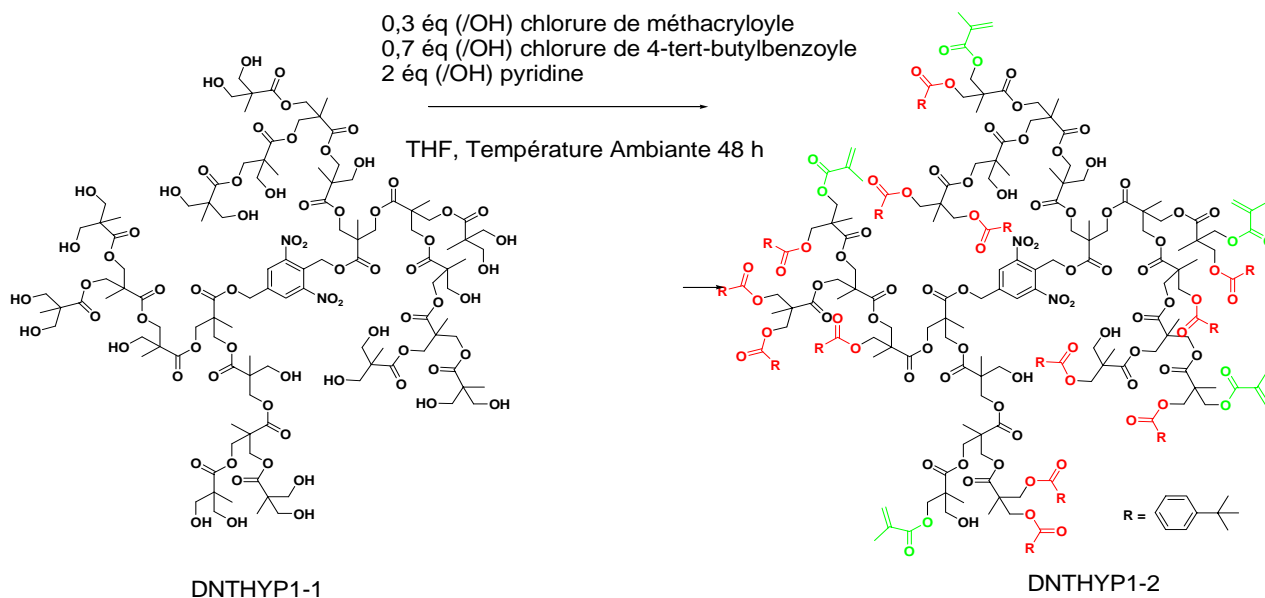
Dans la série 1, la masse 116 du motif répétitif mesurée est en accord avec le motif attendu (nous nous trouvons en fait dans la même configuration qu'avec le polymère PEST et donc cette valeur est approximative). Par le calcul, nous trouvons des valeurs identiques en considérant une chaîne hyper-ramifiée ayant une unité focale possédant une unité acide carboxylique et complétée par  $x$  motifs répétitifs de masse 116. L'analyse RMN a contredit l'hypothèse que la probabilité d'apparition d'une telle macrochaîne au cours de la polycondensation est proche de 0, mais la présence très nette de cette population peut aussi être le résultat de la décomposition sous l'irradiation du laser de l'hyper-ramifié construit autour de la molécule-cœur NT34.

D'autres fragments sont détectés, entre autres, à 1357,7, 1473,6 et 1589,7. Ils peuvent être également retrouvés par le calcul en considérant une chaîne polyester dont les ramifications partent d'un motif-cœur dont la structure a été modifiée par perte de 2 méthyles et réarrangement successif comme indiqué ci-avant donnant un motif-cœur de masse 428 (valeur à laquelle nous devons rajouter environ 2 en raison des ramifications à proximité du cœur). Cette dégradation a été observée lors d'une expérience de spectrométrie de masse en impact électronique de la molécule cœur NT34. D'autres séries de fragments séparés d'une masse 116 ne permettent pas d'interprétation claire.

Enfin, le prépolymère DNTHYP1-1 a été caractérisé par IR, caractérisation délicate du fait de l'élargissement des bandes dû à la structure polyester et de la proportion faible de l'unité photosensible dans la structure hyper-ramifiée. Cependant, on peut observer une bande à  $1550\text{ cm}^{-1}$  où les principales vibrations attendues sont celles du squelette aromatique et de la bande nitro. Le déplacement vers des fréquences plus élevées peut s'expliquer par une déformation spatiale de la structure aromatique substituée. Une autre bande à  $886\text{ cm}^{-1}$  correspond au «stretching» C-N attendu.

Afin de nous assurer complètement de la structure de prépolymère, les caractéristiques UV en solution de DNTHYP1-1 ont été comparées à celle de NT34. Cependant, les données actuelles permettent de dire qu'il est possible d'approcher, par la technique d'addition lente, la construction d'un polymère dont le cœur est une unité 2,6-dinitro-1,4 diméthylbenzène (en dépit qu'une partie des molécule-cœur subissent toutefois une modification structurale). Les résultats ne sont pas entièrement satisfaisants car la présence résiduelle de Bis-MPA témoigne d'un taux de conversion limité.

### 3.3.3.c. Fonctionnalisation du poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique) à cœur 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène par des méthacrylates et des 4-tert-butylbenzoates (DNTHYP1-2):



La dernière étape a consisté à estérifier des groupes hydroxyle à la périphérie du pré-polymère DNTHYP1-1 pour le formuler avec d'autres monomères méthacryliques. Cependant, pour le premier essai, le pré-polymère DNTHYP1-1 a été partiellement traité au chlorure de méthacryloyle et les autres groupes hydroxyle périphériques avec le chlorure de 4-tertbutylbenzoyle en présence de 2 équivalents de pyridine par groupe hydroxyle.

Afin de favoriser l'éloignement géométrique de tous les groupes méthacrylates des sites nitro, l'addition du chlorure de méthacryloyle a été effectuée très lentement, pour que l'estérification se fasse statistiquement sur les sites les moins encombrés, c'est-à-dire les positions terminales. Le chlorure de tert-butylbenzoyle a été ajouté en une seule fois au milieu réactionnel au reflux. La pyridine est éliminée par lavage en solution aqueuse basique et acide et le polymère est purifié par un dernier lavage avec du pentane. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 51% (458 mg). Le rendement faible est la conséquence de la qualité médiocre du DNTHYP1-1 contenant des molécules de Bis-MPA résiduelles et du polyBis-MPA en sus.

Le composé DNTHYP1-2 a été caractérisé en RMN  $^1\text{H}$ . On constate l'apparition des signaux caractéristiques des protons vinyliques à 6,06 ppm et 5,56 ppm ainsi que des doublets élargis correspondants aux signaux aromatiques des groupes 4-tert-butylbenzoate greffés à la périphérie. On retrouve des massifs larges à 4,27 ppm et 3,79 ppm attribuables, comme pour

DNTHYP1-1, aux protons des CH<sub>2</sub> estérifiés et non estérifiés d'unités Bis-MPA. Dans CDCl<sub>3</sub>, les protons hydroxyle résiduels ont un signal très étalé, probablement en raison d'une grande polydispersité. La quantification des signaux est délicate et on trouve une légère surproportion de méthyle dans la zone 1,3-1,0 ppm pouvant provenir d'une impureté. En RMN <sup>13</sup>C (cf Annexes), la plupart des signaux ont été identifiés. Par exemple, les carbones vinyliques résonnent à 136,16 et 126,98 ppm, les méthyles vinyliques à 18,69 ppm, et les carbones du groupe tert-butylbenzoate à 34,43 et 31,54 ppm.

Les propriétés obtenues par SEC et DSC sont rassemblées dans le tableau (3-8) ci-dessous :

<b>Mn (g/mol)</b>	<b>Mw (g/mol)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>
1173	1456	2°C	-

Tableau (3-8) : Masses molaires déterminées par SEC dans le THF (calibration par rapport aux PS standards linéaires) et Propriétés thermiques déterminées par DSC de DNTHYP1-2

Les masses molaires, à prendre avec précaution, sont plus élevées que celles de DNTHYP1-1. DNTHYP1-2 a pu être caractérisé en MALDI-TOF. Le principal motif répétitif détecté n'est plus le motif de masse 116 du Bis-MPA mais un motif « moyen » de masse 187 qui reflète la fonctionnalisation, partielle, des différentes chaînes. La RMN du proton permet d'évaluer le taux moyen de fonctionnalisation en méthacrylate à 10,6% et en 4-tertbutylbenzoate à 3,8 % ce qui est très en dessous des hypothèses. 85,6% des groupes hydroxyle sont encore libres. Lors de la polycondensation d'un monomère type AB<sub>2</sub>, chaque nouvelle génération apporte autant d'unités que toutes les générations antérieures. La dernière génération partiellement fonctionnalisée a donc un motif répétitif moyen dont la masse molaire est la moyenne des différentes masses des unités (Bis-MPA-méthacrylate 184, Bis-MPA 4-tertbutylbenzoate 276, Bis-MPA 116) et la masse du motif moyen de toute la chaîne vaut la moitié de ce motif et de celui des générations précédentes soit 186,59 ce qui est très proche, à l'imprécision RMN près, de la valeur donnée en MALDI.

La préparation d'un poly(Bis-MPA) à cœur photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène a donc été décrite. Le résultat s'écarte de nos hypothèses mais s'explique largement par un produit DNTHYP1-1 de qualité médiocre. De plus grandes masses molaires doivent être atteintes, car le taux de fonctionnalisation en méthacrylate ne dépasse pas 10% (du reste ce taux est suffisamment pour avoir en moyenne plus deux 2 unités méthacrylate par chaîne DNTHYP1-2) et 4% en groupes 4-tertbutylbenzoate.



### 3.4 Conclusion

La préparation de prépolymères hyper-ramifiés à base d'unités photosensibles aryl-triazène et 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène a donc été réalisée. Il nous a été très difficile de pouvoir les caractériser complètement en raison des faibles masses obtenues (et attendues) ainsi que de leurs structures ramifiées qui nécessitent des modes de détection particuliers.

Nous avons proposé une autre méthode de synthèse que celle décrite jusqu'ici dans la littérature par B. Voit pour la préparation de poly(ester-aryltriazène)s. Même si cette méthode reste perfectible par rapport aux rendements obtenus, elle nous a permis de gagner en reproductibilité. Les premiers polymères hyper-ramifiés ainsi préparés, avec difficulté, sont donc des polychromophores terminés par une multitude de fonctions méthacrylates

Notre approche a été, dans un second temps, très inspirée de la méthode développée par H. Frey, dans le but d'atteindre des polymères hyper-ramifiés à structure contrôlée. Cette méthode est la technique d'addition lente de monomères  $AB_n$  à un système de molécule-cœurs et permet de transformer un système polymérisant suivant une polycondensation par étapes à un pseudo mécanisme en chaîne. Un exemple de contrôle structural que nous avons développé a consisté à préparer des polymères hyper-ramifiés à cœur photosensible / écorce inerte avec un cœur photosensible aryltriazène. Nous n'avons pas eu le temps d'aller au bout de cette synthèse dont la dernière étape est la fonctionnalisation des extrémités par des méthacrylates en vue d'une incorporation dans des formulations photopolymérisables.

Nous avons enfin développé un autre exemple de contrôle structural où l'originalité est que ce contrôle a été mis à profit pour combiner une unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène avec un squelette polyester pour former une macromolécule possédant des propriétés intéressantes pour notre application et rendre possible la polymérisation radicalaire d'une formulation où ce type de structure dinitro à caractère inhibiteur serait présente.

## Références

---

1. N. Moszner, U. Salz, *Prog. Polym. Science*, 2001, 26, 535
2. N. Mukai, H. Ige, T. Makino, J. Atarashi, European Patent Application EP 301516A2, 1989, Mitsubishi Rayon Co., Ltd.
3. A. Gopala, H. Wu, J. Xu, P. Heiden., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 1809
4. G. Jannerfeldt, L. Boogh, J.A.E. Manson, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 2062
5. D. Schmaljohann, P. Pötschke, R. Hässler, B. Voit, P.E. Froehling, B. Mostert, J.A. Loontjens, *Macromolecules*, 1999, 32, 6333
6. T. Huber, P. Pötschke, G. Pompe, R. Hässler, B. Voit, S. Grutke, F. Gruber, *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, 280/281, 33
7. D. James, Performances of an acrylated dendritic polyester in a UV coating formulation, in Conference *Proceedings of the Radtech'Europe Conference 2001*, p.635, Basel, Oct. 2001
8. P.L. Carr, G.R. Davies, W.J., Feast, N.M. Stainton, *Polymer*, 1996, 37, 2395
9. C.M. Nunez, A.L. Andrad, R.K. Guo, J.N. Baskir, D.R. Morgan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 1998, 36, 2111
10. D.J. Massa, K.A. Shriner, S.R. Turner, B.I. Voit, *Macromolecules*, 1995, 28, 3214
11. Y.H. Kim, O.W. Webster, *Macromolecules*, 1992, 25, 5561
12. M. Johansson, E. Malmström, A. Hult, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem*, 1993, 31, 619
13. W. Shi, B. Ranby, *Radtech'94*, Book of Abstracts 1994, 377
14. J. E. Klee, F. Neidhart, H. Flammersheim, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, 517
15. J. E. Klee, C. Schneider, D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, R. Mülhaupt, *Polym. Adv. Technol.*, 2001, 12, 346
16. H. Dodiuk-Kenig, K. Lizenboim, I. Eppelbaum, B. Zalsman, S. Kenig, *Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society*, 2002, 258
17. F. Gao, S.R. Schrick, Y. Tong, B.M. Culberston, *J. Macrom. Science., Pure and Applied Chem.*, 2002, 267
18. J.E. Klee, U. Walz, D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, PCT Int. Application WO 9836729 A2, 1998, Dentsply International Inc.
19. T.H. Mourey, S.R. Turner, M. Rubinstein, J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker, K.L. Wooley, *Macromolecules*, 1992, 25, 2401
20. K. L. Wooley, J.M.J Fréchet, C.J. Hawker, *Polymer*, 1994, 35, 4489
21. C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1992, 2459
22. B. Voit, *J. Polym. Science., Part A : Polym. Chem.*, 2000, 38, 2505
23. M. Jikei, M. Kakimoto, *Prog. Polym. Science*, 2001, 26, 1233
24. C. Alvarez-Gayosso, F. Barcelo-Santana, J. Guerrero-Ibarra, G. Saez-Epinola, M. A. Canseco-Martinez, *Dental Materials*, 2003, in press
25. S. Gonthier, M. Gonthier-Desreumaux, *Information Dentaire*, 2002, n°24
26. E. Gasilova, L. benyahia, D. Durand, T. Nicolai, *Macromolecules*, 35, 2002, 141
27. M. Eigner, H. Komber, B. Voit, *Macrom. Chem. Phys*, 2001, 202, 245
28. P. Flory, *J. Am. Chem. Soc*, 1952, 74, 2718
29. J. Stebani, O. Nuyken, P. Sluka, P. Finckh, US Patent US 5,770,685, 1998, Boehringer Mannheim GmbH
30. R.J. LeBlanc, K. Vaughan, *Can. J. Chem.*, 1972, 50, 2544
31. G.Y. Leshner, A.W. Zalay, US Patent US 4,137,227, 1979, Sterling Drug Inc.
32. J.S. Moore, S.I. Stupp, *Macromolecules*, 1990, 23, 65

33. Mukaiyama, *Angewan. Chem. Int. Ed.*, 1979, 18, 707
34. S. Schunk, D. Enders, *J. Org. Chem.*, 67, 2002, 8034
35. B. Lepoittevin, X. Perrot, M. Masure, P. Hemery, *Macromolecules*, 2001, 34, 425
36. C. Tanyeli, A. Gümüs, *Tetrahedron Letters*, 2003, 44, 1639
37. A. Magnani, R. Rappuoli, S. Lamponi, R. Barbucci, *Polym. Adv. Technol.*, 2000, 11, 488
38. R. Hanselmann, D. Hölter, H. Frey, *Macromolecules*, 1998, 31, 3790
39. D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, *Acta. Polym.*, 1997, 48, 30
40. D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, *Acta. Polym.*, 1997, 48, 298
41. J.C. Hawker, R. Lee, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4583
42. A. Möck, A. Burgath, R. Hanselmann, H. Frey, *Macromolecules*, 2001, 34, 7692
43. P. Bharathi, J. S. Moore, *Macromolecules*, 2000, 33, 3212-3218
44. E. Malmström, M. Johansson, A.Hult, *Macromolecules*, 1995, 28, 1698
45. E. Malmström, A.Hult, *Macromolecules*, 1996, 29, 1222-1228
46. H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules*, 2000, 33, 3099
47. G. Gelbard, F. Vielfaure-Joly, *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39, 2743
48. G. Gelbard, F. Vielfaure-Joly, *Reactive & Functional Polymers*, 2001, 48, 65
49. U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, 9, 199
50. U. Schuchardt, R. M. Vargas, G. Gelbard, *J. Mol. Cat. A : Chem.*, 1995, 99, 65
51. U. Schuchardt, R. M. Vargas, G. Gelbard, *J. Mol. Cat. A : Chem.*, 1996, 109, 37
52. S. Hideaki, I. Shun-Ichi, O. Keio, I. Tomoni, European Patent *EP 0708086 A1*, 1995, Fuji Photo Film Co. Ltd.
53. H. Komber, A. Ziemer, B. Voit, *Macromolecules*, 2002, 35, 3514
54. E. Reichmanis, B. C. Smith, R. Gooden, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1983, 21, 1075



---

## 4. Comportement Photochimique en Solution des Monomères et Prépolymères Photoclivables

---

## 4. Comportement Photochimique en Solution des Monomères et Prépolymères Photoclivables

Dans les deux précédents chapitres, nous avons décrit la synthèse de systèmes « monomères » ou « prépolymères » dont la particularité est d'associer au moins une unité photoclivable à deux unités polymérisables pour former des nœuds de jonction dans une formulation photoréticulable. Avant d'étudier le comportement de ces systèmes dans de telles formulations, il est nécessaire de connaître leurs caractéristiques spectrales et leurs propriétés photochimiques (photosensibilité, compatibilité avec un système de photoamorçage UV/Vis de polymérisation). Dans ce but, nous avons examiné le comportement photochimique des systèmes préparés en solution fluide.

Les résines dentaires se différencient de la plupart des autres résines photopolymérisables sous UV/EB par un amorçage très spécifique, le plus souvent constitué d'un système bimoléculaire camphorquinone/amine<sup>1-4</sup>. La camphorquinone est un photoamorceur appartenant à la classe des  $\alpha$ -dicétones qui absorbe autour de 200-300 nm (transition  $\pi, \pi^*$ ) et dans la région 400-500 nm (transition  $n, \pi^*$ ) responsable de sa couleur jaune. Sa structure est représentée en figure (4-1) et son spectre d'absorption électronique en figure (4-2).

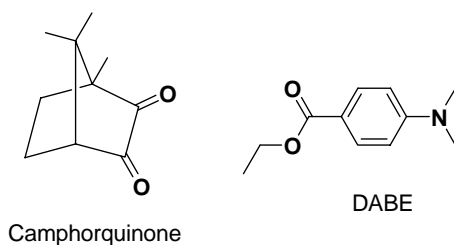


Fig (4-1) : Structure chimique de la camphorquinone et du 4-N,N-diméthylaminobenzoate d'éthyle DABE

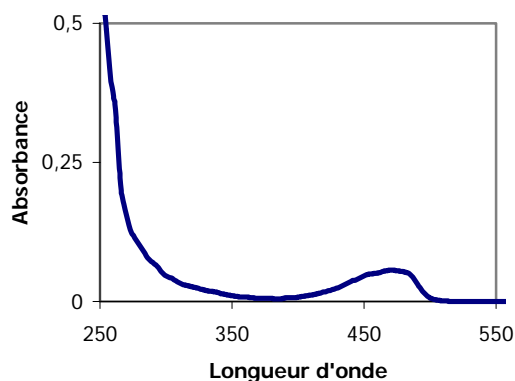


Fig (4-2) : Spectre d'absorption UV de la camphorquinone dans le THF

La bande centrée à 470 nm responsable du photoamorçage radicalaire de la camphorquinone présente un coefficient d'absorption molaire très faible  $\epsilon(471 \text{ nm}) = 38 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Dans une formulation adhésive à base de camphorquinone, il est donc impératif que la substance soit la plus transparente possible à cette longueur d'onde. Le rendement quantique de photodégradation de la camphorquinone (blanchiment) irradiée à 436 nm est très faible ( $\phi = 0,07 \pm 0,01$ )<sup>5</sup>. C'est pourquoi la camphorquinone est toujours combinée à un co-amorceur (accélérateur de la cinétique de polymérisation) qui, le plus souvent, est une amine tertiaire possédant un H en  $\alpha$ .

#### 4.1. Photoamorçage radicalaire par un système camphorquinone / amine tertiaire :

Le fonctionnement de ce système repose sur une oxydo-réduction photo-induite<sup>6,7</sup>. Sous irradiation (transition  $n,\pi^*$ ), la camphorquinone est portée dans l'état excité singulet qui, par passage intersystème, conduit à l'état excité triplet (ISC). La camphorquinone forme alors avec l'amine un complexe à transfert de charge (exciplexe) suivi d'un transfert d'électron du doublet de l'azote vers l'un des carbonyles. Un proton en  $\alpha$  de l'azote du radical cation amino est par la suite arraché par le radical anion cétyle. Le transfert de proton donne un radical cétyle inerte vis-à-vis des monomères éthyléniques et un radical  $\alpha$ -amino alkyle qui est l'espèce amorçante. Cette dernière va s'additionner sur un monomère pour former le premier radical primaire. Ce mécanisme est représenté dans le schéma (4-1).

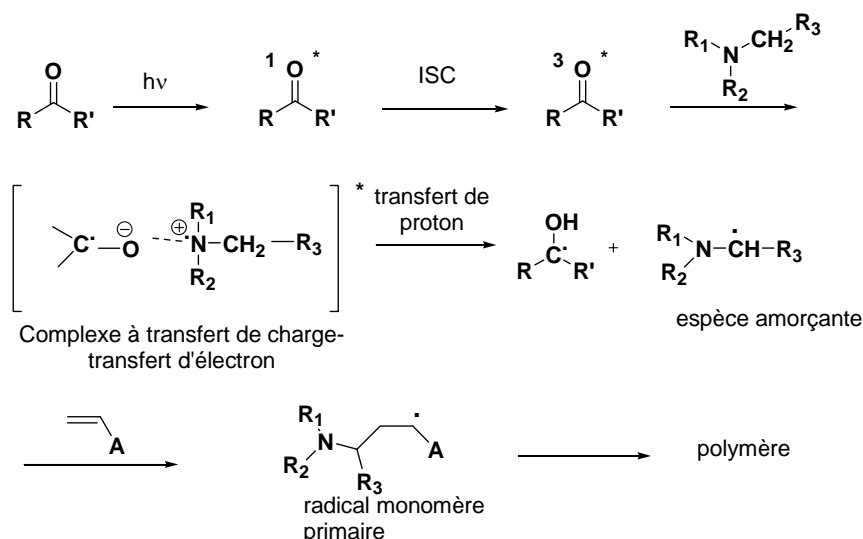


Schéma (4-1): Mécanisme de photoamorçage d'un système bimoléculaire type benzophénone, dibenzyle, camphorquinone, thioxanthone, céto coumarine représenté de manière simplifiée par le (l'un des) carbonyle(s) -C=O en présence d'un co-amorceur de type amine tertiaire

Afin de pouvoir utiliser les monomères et prépolymères synthétisés dans des formulations photopolymérisables de type adhésifs dentaires, il est impératif que la longueur d'onde (ou gamme de longueur d'onde)  $\lambda_1$  utilisée pour exciter le photoamorceur (ou combinaison de photoamorceur, coamorceur, photosensibilisateur) soit différente de la longueur d'onde (ou gamme de longueur d'onde)  $\lambda_2$  d'excitation du chromophore photolabile. Pour notre projet, nous souhaitons un système de photoamorçage dont la photosensibilité se situe dans le visible et il serait souhaitable de conserver le système classique camphorquinone / amine en vue d'une application adhésive dentaire.

Nous avons utilisé une lampe Mercure-Xénon « Efos Lite » d'une puissance de 50W équipée de filtres interférentiels ainsi que d'une fibre optique. Le filtre standard est un filtre 320-480 nm (le profil spectral d'émission de la lampe est donné en Annexes). Une fois la photopolymérisation d'une formulation incluant le système photo-réticulable/clivable réalisée à la longueur d'onde du photoamorceur (nous avons sélectionné une bande passante  $426 \text{ nm} \leq \lambda_1 \leq 480 \text{ nm}$ ), les échantillons réticulés sont irradiés avec une lumière capable d'exciter les chromophores photoclivables. Pour gagner en efficacité, la photodégradation des formulations est réalisée en utilisant la totalité des radiations situées entre 320 et 480 nm et non pas spécifiquement celles situées de 320 à 400 nm. Ce chapitre va nous permettre de montrer que les monomères et prépolymères préparés peuvent répondre à ce cahier des charges.

S'il a été possible de photopolymériser les méthacrylates aryltriazéniques avec la camphorquinone combinée à une amine tertiaire aromatique telle que la 4-N,N-diméthylaminobenzoate d'éthyle DABE, ce système d'amorçage est inefficace pour le monomère dérivé de l'alcool  $\alpha$ -méthyl-6-nitrovératryle (NT14) mélangé à d'autres méthacrylates. En effet, sous irradiation à  $\lambda > 426 \text{ nm}$ , une formulation à base de NT14 et de co-monomères (tel que par exemple le TEGDMA) contenant le système camphorquinone/DABE s'épaissit en se colorant en rouge mais la conversion des méthacrylates est insuffisante pour former un gel réticulé. La coloration du milieu pourrait provenir d'un complexe de transfert de charge entre le site nitro et le site N,N-diméthylamino. Ce complexe n'a pas pu être mis en évidence par spectroscopie UV, même en solutions concentrées d'amine et de NT14.

#### **4.2. Photoamorçage radicalaire par un oxyde de bisacylphosphine (BAPO) :**

Pour éviter la formation d'un complexe inhibiteur, nous avons été amené à sélectionner un autre photoamorceur suffisamment efficace à une longueur d'onde d'irradiation  $\lambda > 426 \text{ nm}$ . Notre problématique est comparable à celle qui se pose pour photopolymériser des formulations pigmentées où il est nécessaire de combattre la compétition des pigments dans l'absorption de la lumière incidente<sup>9</sup>. Diverses solutions existent comme la décomposition photosensibilisée d'un photoamorceur radicalaire où interviennent un transfert d'énergie singulet-singulet ou triplet-triplet ou encore un transfert d'électron photo-induit du photosensibilisateur vers le photoamorceur<sup>8</sup>. Parmi les systèmes bimoléculaires les plus utilisés, on peut citer les combinaisons benzophénone/cétone de Michler<sup>9,10-12</sup> (cf figure (4-3)) et thioxanthone/dérivés d' $\alpha$ -aminoacétophénone (morpholinocétone)<sup>13,14</sup> qui peuvent générer des radicaux à la fois par transfert d'énergie et d'électron (cf figure (4-4)). Un transfert d'électron possible vers les thioxanthes (TX) explique leur fréquente association avec une amine tertiaire<sup>9</sup>.



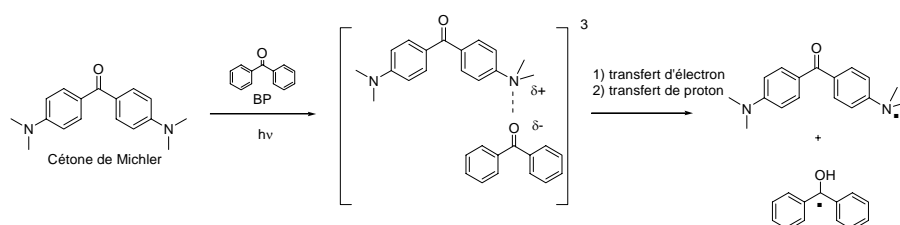


Fig (4-3) :  
Photosensibilisation de  
la benzophénone en  
présence de cétone de  
Michler

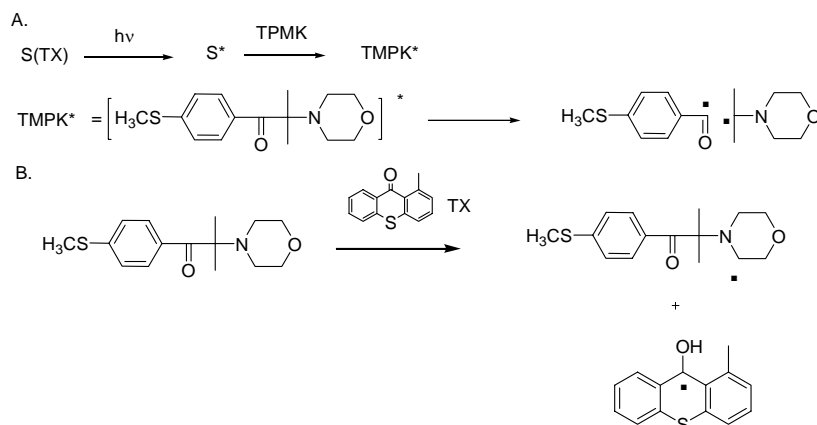


Fig (4-4) :  
Photosensibilisation (A)  
triplet-triplet d'un dérivé  $\alpha$ -  
aminoacétophénone (TPMK)  
par un dérivé de la  
thioxanthone (TX) et (B) par  
transfert d'électron

Cependant, les dérivés  $\alpha$ -aminoacétophénones sont en soi une classe particulière de photoamorceurs capables de générer dans l'UV proche (jusqu'à 400 nm) des radicaux libres par fragmentation Norrish I ; mais dans le visible, il est recommandé de les combiner à un co-amorceur. Pour le visible<sup>15,16</sup> proprement dit, il existe des photoamorceurs tels que les céto-coumarines, les quinones et de nombreux colorants comme les xanthènes, acridines ou cyanines... mais la polymérisation photoinduite de monomères acryliques nécessite là-encore leur photoréduction par une autre espèce qui, le plus souvent, est une amine. Notons que la photopolymérisation d'acrylates dans la zone 450-480 nm peut être amorcée par d'autres espèces que les amines comme la combinaison d'une fluorone (la 5,7-diiodo-3-butoxy-6-fluorone) avec le butyltriphénylborate<sup>17,18,19</sup>.

Pour s'affranchir d'un donneur aminé, nous avons opté pour des photoamorceurs différents, les oxydes de bisacylphosphine<sup>9</sup>, qui subissent des fragmentations en  $\alpha$  du carbonyle aromatique sous excitation dans le visible (notamment  $\lambda > 426$  nm). La structure de l'un de ces composés commercial (BAPO)<sup>20</sup> est représentée en figure (4-5) et son spectre d'absorption UV en figure (4-6).

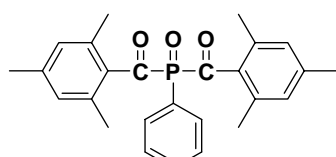
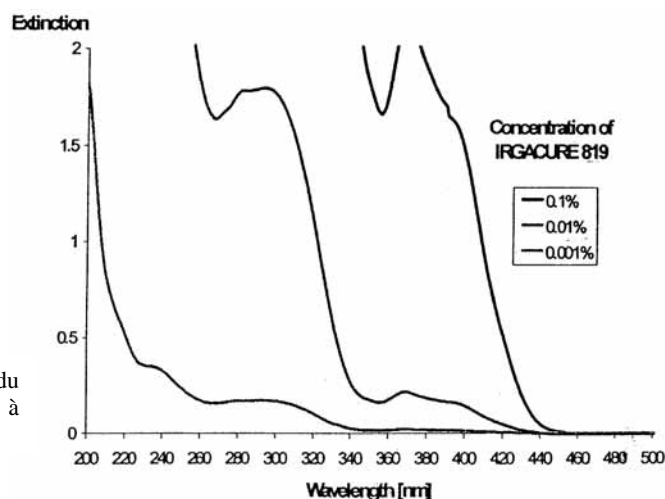
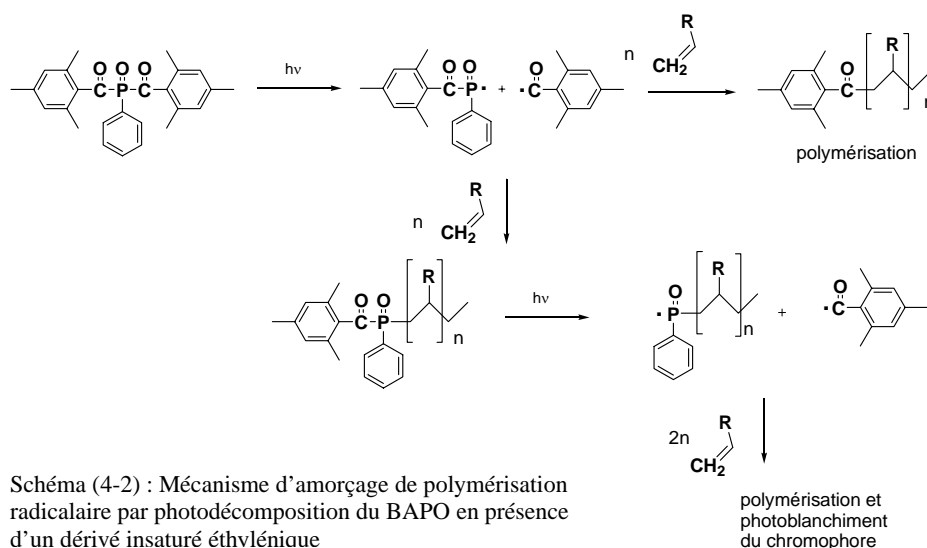


Fig (4-4) : (ci-dessus) Structure chimique du BAPO (oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine)

Fig (4-5) : (ci-contre) Spectre d'absorption UV/Vis du BAPO (Irg 819, Produit Ciba SC) dans l'acétonitrile à différentes concentrations.



Les oxydes de bisacylphosphine absorbent jusque dans le visible (en raison d'une interaction  $\pi$  entre le phényle du phosphore et les carbonyles adjacents) avec des coefficients d'extinction molaires entre 500-2700 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 400 nm<sup>20,21</sup>. Ces composés subissent un clivage sous irradiation UV/Vis pour former un radical benzoyle et un radical phosphonoyle (schéma (4-2)), l'un et l'autre très réactifs vis-à-vis de nombreux composés oléfiniques. Le BAPO<sup>9,23-27</sup> est capable de former 4 radicaux pouvant amorcer une polymérisation (lorsque qu'il est irradié à la fois dans le visible et dans l'UV).



Les constantes de vitesse d'addition des radicaux générés par le BAPO sur des monomères tels que des acrylates, l'acrylonitrile, le styrène ou les éthers vinyliques sont de 10 à 500 fois plus élevées que celles obtenues avec la benzoïne méthyléther et la 1-phényl-2-hydroxy-2-méthylpropan-1-one, deux photoamorceurs UV classiques<sup>23</sup>. C'est pour ces raisons que nous avons choisi ce photoamorceur comme substitut à un système bimoléculaire CQ/amine tertiaire.

#### 4.3. Photolyse des monomères et prépolymères photoclivables :

Les monomères et prépolymères synthétisés ont été caractérisés par leurs spectres UV/Vis et ont été photolysés en solution dans des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur en utilisant le spectre d'émission complet de la lampe entre 320 et 480 nm où l'irradiance en sortie de fibre optique est 4,65 W/cm<sup>2</sup>. L'avancement de la photolyse a été suivi par spectroscopie UV/Vis en appliquant la fibre optique sur la surface de l'une des facettes de la cellule et en balayant la facette de haut en bas en 15 positions différentes et successives. Les durées d'irradiation données dans la suite du document correspondent à la durée appliquée en chacune des 15 positions sur l'axe de la face de la cellule.

### 4.3.1. Photolyse de monomères type monomères aryltriazéniques méthacrylés :

Tous les monomères aryltriazéniques méthacrylés synthétisés présentent une unité aryltriazène substituée en para par un groupe donneur. La photolyse du composé TZ13a est représentative<sup>28,29</sup> de cette série et nous avons étudié l'évolution de son spectre UV représentée dans la figure (4-2) :

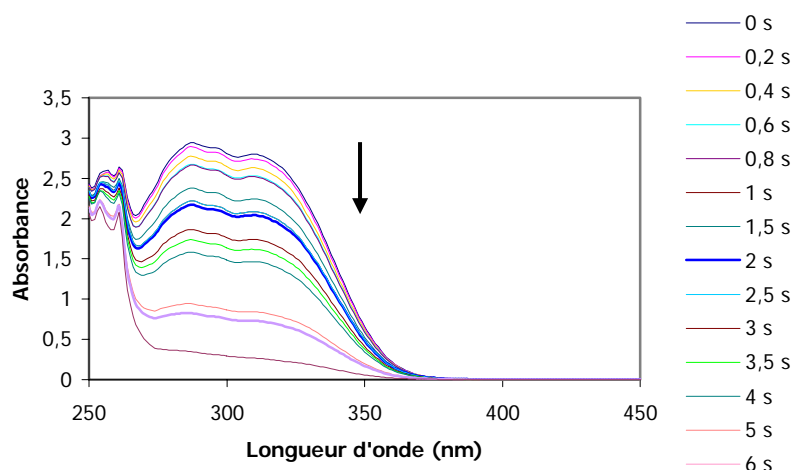


Fig (4-6) : Evolution du spectre UV de TZ13a au cours de sa photolyse dans le THF ( $2,02 \cdot 10^{-4}$  M)

Au cours de la photolyse de TZ13a dans le THF, le spectre UV montre la décroissance rapide de la bande  $\pi, \pi^*$  caractéristique des aryltriazènes. L'absorbance à  $\lambda_{\max} = 310$  a diminué de moitié après seulement 4s d'irradiation et en totalité après 10s confirmant la forte sensibilité de cette unité photoclivable (cf chapitre 1).

Les caractéristiques UV des monomères synthétisés analogues à TZ13a sont rassemblées dans le Tableau (4-1) :

	$\lambda_{\max 1}$ (nm)	$\lambda_{\max 2}$ (nm)	$\varepsilon(\lambda_{\max 1})$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$\varepsilon(\lambda_{\max 2})$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (s)
<b>TZ13a</b>	287	310	14483	13830	4s
<b>TZ23a</b>	287	310	14475	13606	4s
<b>TZ33a</b>	287	313	24036	24657	4s
<b>TZ13b</b>	287	310	11637	11135	4s
<b>TZ23b</b>	287	310	13363	13040	4s

Tableau (4-1) : Caractéristiques UV/Vis des composés aryltriazéniques TZ13a, TZ23a, TZ33a, TZ13b et TZ23b

### 4.3.2. Photolyse de monomères type monomères 2-nitrobenzyliques méthacrylés :

Le spectre UV et le suivi de la photolyse du monomère NT14 sont donnés en figure (4-8). Le spectre UV de NT14 dont la structure est dérivée de l'alcool 2-nitrovératryle présente, comme attendu, un déplacement bathochrome par rapport aux composés parents (type alcool 2-nitro-4-carboxybenzylique)<sup>30</sup> avec 2 maximums à 296 et 344 nm (en raison d'un transfert de charge entre le nitro et le métoxy en para). Lors de l'irradiation, la bande à 300 nm disparaît au profit d'une bande très intense à 373 nm caractéristique du groupe nitroso issu de la réduction du nitro<sup>31</sup>. Cette dernière bande atteint son maximum après 7,5s d'irradiation.

Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  de NT14 à 344 nm vaut 4681 (cf Tableau (4-2)), ce qui est une valeur inférieure au coefficient d'extinction molaire des triazènes. C'est un avantage qui garantit une meilleure transparence des formulations incluant ces monomères et il n'y pas de recouvrement avec la zone d'excitation du BAPO pour la photopolymérisation. La photolyse donne l'acide méthacrylique qui est le photoproduit attendu<sup>31</sup>(cf figure (4-7)).

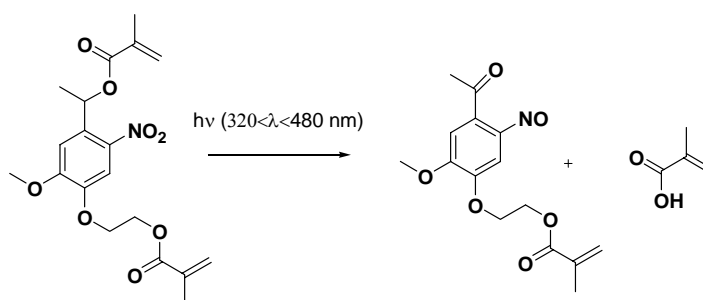


Fig (4-7) : Photolyse de NT14 en solution avec formation d'acide méthacrylique

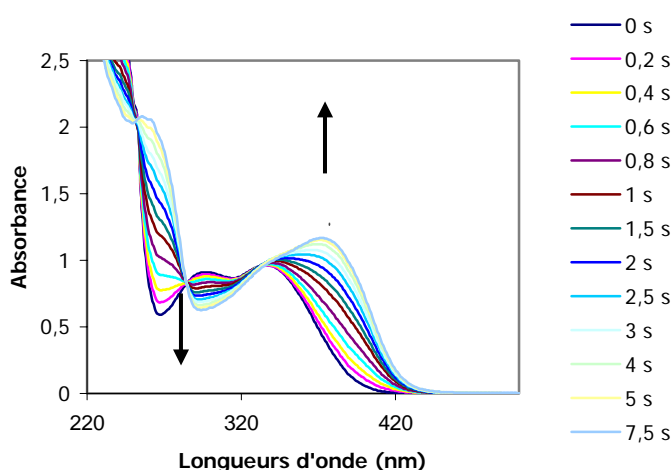


Fig (4-8) : Evolution des spectres UV au cours de la photolyse de NT14 dans le THF ( $2,05 \cdot 10^{-4}$  M)

Si l'on poursuit l'irradiation après avoir atteint l'absorbance maximum à 373 nm le spectre continue à se modifier (fig (4-9)). Des réactions photochimiques secondaires concernant les groupes nitroso pourraient expliquer ce phénomène. En effet, ces groupes peuvent dimériser pour former des azobenzènes ou des dimères nitroso<sup>33</sup>. Ces derniers peuvent à leur tour être

photolysés pour donner des nitroxydes, en accord avec la décroissance de l'absorption dans le visible et le proche UV observée. Le coefficient d'extinction molaire du photoproduit à 373 nm est  $\epsilon(373) = 5690 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ce qui signifie qu'au cours de la photolyse, le photoproduit concurrence le 2-nitrobenzyle dans l'absorption de la lumière.

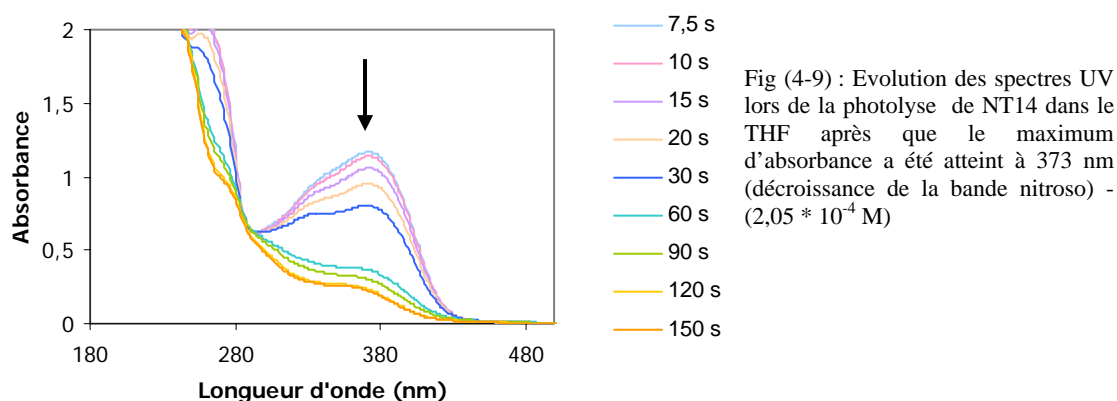


Fig (4-9) : Evolution des spectres UV lors de la photolyse de NT14 dans le THF après que le maximum d'absorbance a été atteint à 373 nm (décroissance de la bande nitroso) -  $(2,05 * 10^{-4} \text{ M})$

	$\lambda_{\text{max1}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max2}}$ (nm)	$\epsilon(\lambda_{\text{max1}})$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon(\lambda_{\text{max2}})$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (s)
<b>NT13</b>	300	344	3609	3959	-
<b>NT14</b>	296	344	4440	4681	1

Tableau (4-2) : Caractéristiques UV/Vis des Composés NT13 et NT14

#### 4.4. Photolyse de prépolymères aryltriazéniques :

Le spectre UV du poly(ester-aryltriazène) HYPT0-1ech2, obtenu par polycondensation avec le CMPI, est représenté dans la figure (4-10) ainsi que son évolution au cours de la photolyse dans MeOH. Le comportement photochimique de HYPT0-1ech2 est représentatif des analogues HYPT0-1ech1 et HYPT0-1ech2 (cf Tableau (4-3)). Au-delà d'un temps d'irradiation de 10s, la moitié des sites photoclivables est photolysée, leur disparition complète est observée après 550s d'exposition à la lumière<sup>32</sup>. La vitesse de décomposition est donc inférieure à celle du monomère AB<sub>2</sub> ce qui s'expliquerait par une certaine rigidité du polymère limitant l'isomérisation cis-trans<sup>28,33</sup> qui intervient lors de la photodécomposition des aryltriazènes. Cette rigidité est traduite par l'existence d'une transition vitreuse à 60°C. Cependant, le poly(ester-aryltriazène) reste un composé très photoréactif.

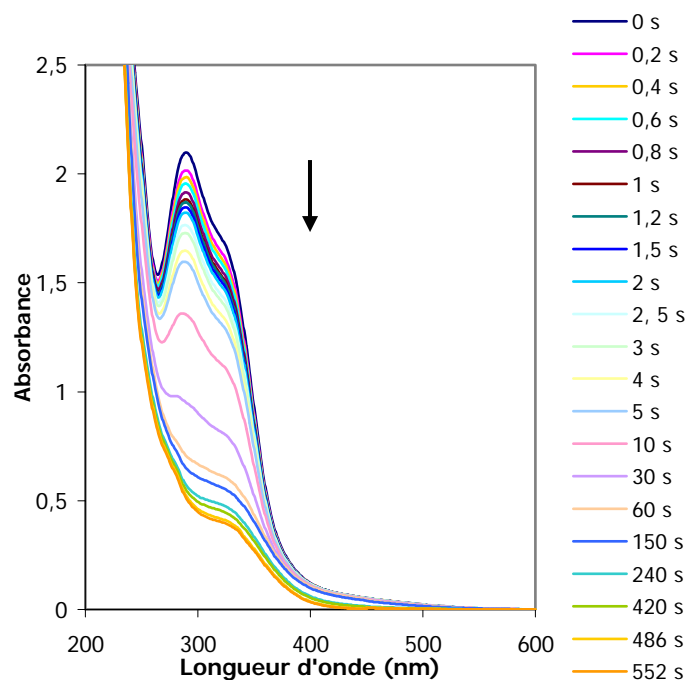


Fig (4-10) : Evolution des spectres UV au cours de la photolyse de HYPT0-1ech2 dans MeOH ( $8,277 \cdot 10^{-5}$  M)

Le spectre du poly(ester-aryltriazène) présente une queue d'absorption dans le visible (à 450 nm,  $\epsilon$  vaut 687) qui explique la coloration rouge du matériau par rapport au monomère AB<sub>2</sub>. Cette coloration, qui n'est pas observée dans les polymères linéaires contenant des unités répétitives aryltriazène<sup>27</sup>, n'a pas été expliquée.

L'évolution du spectre UV du polymère  $\omega$ -méthacrylé HYPT0-2ech2 en fonction du temps d'irradiation est représentée dans la figure (4-11), son profil est semblable à celui du polymère non méthacrylé. On observe une demi-vie inférieure (8s) à celle du polymère non-méthacrylé sans doute liée à une moindre densité des sites photoclivables.

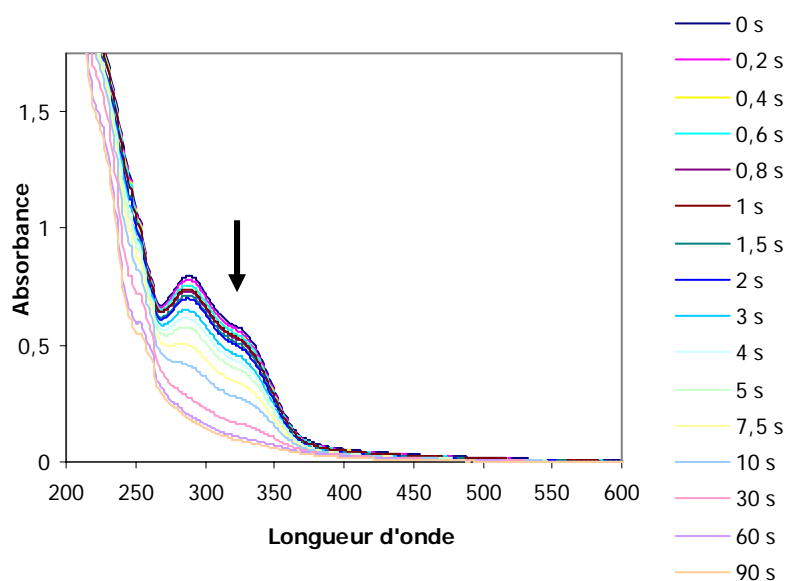


Fig (4-11) : Evolution des spectres UV au cours de la photolyse de HYPT0-2ech2 dans le THF ( $6,235 \cdot 10^{-5}$  M)

	$\lambda_{\max 1}$ (nm)	$\varepsilon(\lambda_{\max 1})$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)
<b>HYPT0-1ech1</b>	290	24010	10
<b>HTPT0-1ech2</b>	290	28577	10
<b>HYPT0-1ech3</b>	290	34805	10
<b>HYPT0-2ech1</b>	288	11508	7
<b>HYPT0-2ech2</b>	288	12741	8

Tableau (4-3) : Caractéristiques UV/Vis des Poly(ester-aryltriazène)s HYPT0-1ech1, HYPT0-1ech2 et HYPT0-2ech3 et des prépolymères HYPT0-2ech1 et HYPT0-2ech2

Nous pouvons observer que les coefficients  $\varepsilon$  mesurés ont des valeurs très élevées et plus grandes que celles relevées pour les monomères AB<sub>2</sub> triazéniques TZ41a et TZ41b (respectivement  $\varepsilon(289) = 17888$  et  $\varepsilon(289) = 9411$ ). Il est délicat d'en tirer des conclusions, car l'incertitude sur ces mesures est grande en dépit de toutes les précautions prises.

La valeur de  $\varepsilon$  à 400 nm est cohérente pour les différents polymères non-méthacrylés ; en passant de HYPT0-1ech2 à HYPT0-2ech2, nous avons des coefficients qui vont de 687 à 891 alors que la valeur est nettement plus élevée pour HYPT0-2ech3. Ces valeurs risquent d'être pénalisantes pour une photopolymérisation efficace dans le visible.

Nous sommes allés plus loin dans la stratégie consistant à préparer des structures prépolymères à structure hyper-ramifiée et nous avons synthétisé un copolymère hyper-ramifié dont une des parties, le « cœur », est photoclivable et l'autre consiste en une écorce inerte photochimiquement. Nous avons montré que des défauts structuraux se forment au cours de la préparation de ce polymère dont il était important de connaître la photoclivabilité.

Le spectre d'absorption de HYPC-T-1 ainsi que son évolution au cours de la photolyse sont représentés dans la figure (4-12). Le profil des spectres enregistrés est semblable à ceux observés pour les poly(ester-aryltriazène)s sans écorce, confirmant la présence très majoritaire d'unités aryltriazène dans la structure du polymère. Les défauts structuraux ainsi que la présence d'une écorce de nature chimique différente n'ont pas d'influence négative sur le comportement photochimique du copolymère hyper-ramifié. La cinétique de photolyse de HYPC-T-1 est très rapide (temps de demi-vie de 10s) en accord avec un coefficient d'extinction molaire élevé à 287 nm  $\varepsilon(287) = 31153$ , valeur du même ordre de grandeur que celle que nous avons mesurée pour les poly(ester-aryltriazène)s. Ce type de copolymère hyper-ramifié (associé à la méthode de synthèse que nous avons choisie pour y parvenir) permet de conserver la photosensibilité d'un simple hyper-ramifié homogène indispensable

pour promouvoir une photodéréticulation au moins aussi efficace avec une concentration d'unités photosensibles équivalentes ou, idéalement, plus faibles dans un matériau type adhésif photoréticulé.

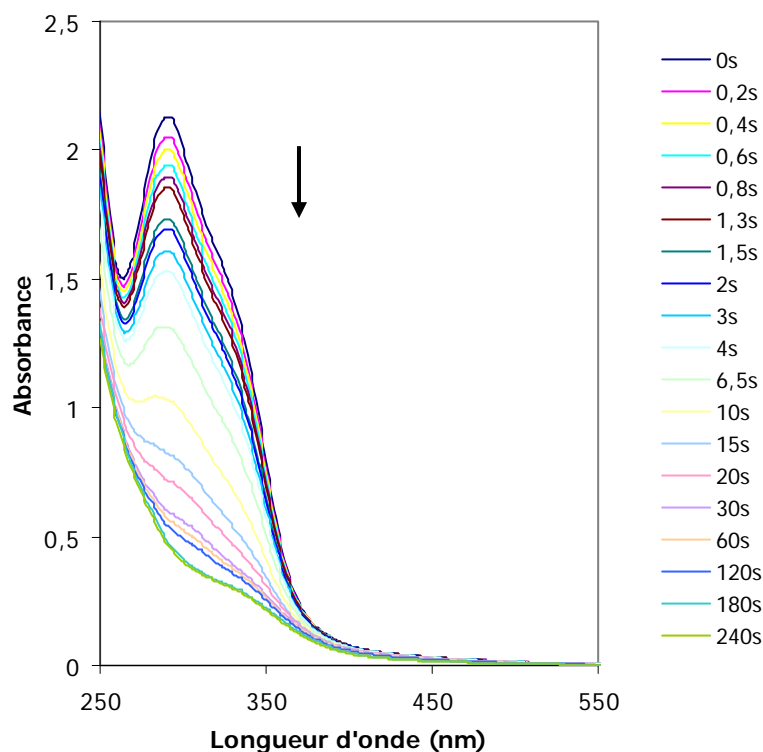


Fig (4-12) : Evolution des spectres UV au cours de la photolyse de HYPC-T-1 dans MeOH ( $6,831 \cdot 10^{-5}$  M)

Tout comme HYPT10-1ech3, on peut relever une absorbance résiduelle non négligeable à 400 nm ( $\epsilon(400) = 1136$ ); ces valeurs plus élevées pour les polymères issus de polycondensation avec le CMPI pourraient être liés aux défauts structuraux. Le prépolymère fonctionnalisé  $\omega$ -méthacrylate de HYPC-T-1 présentera sans doute une photosensibilité comparable.

#### 4.5. Photolyse de composés type 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène :

Plusieurs composés incluant une unité photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène ont été préparés et leur sensibilité à la lumière a été étudiée. A titre d'exemple, nous allons décrire les propriétés du composé « cœur », NT34, du polymère hyper-ramifié DNTHYP1-1. Nous n'avons pas pu étudier les caractéristiques UV/Vis du polymère DNTHYP1-2, en raison d'une quantité de matière insuffisante.



#### 4.5.1. Photolyse de la molécule-cœur NT34 :

Le spectre UV de NT34 et son évolution au cours de l'irradiation lumineuse sont représentés en figure (4-13). Le spectre de ce chromophore diffère notablement d'un 2-nitrobenzyle type NT14. Il se caractérise par une absorption dans l'UV proche,  $\epsilon_{\max}(342 \text{ nm}) = 1301$ , qui s'étend dans le visible jusqu'à 450 nm. Les coefficients d'extinction molaire à 400, 426 et 450 nm étant faibles (respectivement 347, 156 et 87), ils ne devraient pas pénaliser l'amorçage photochimique.

L'irradiation de NT34 se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande s'étendant jusque dans le visible. Comme pour NT14, les produits de photolyse colorés vont concurrencer l'absorption de la lumière par les unités 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. La réaction de photo-rupture de NT34 est schématisée dans la figure (4-14). L'évolution de l'absorbance à 352 nm, représentée en figure (4-15), indique une cinétique très rapide dans les premiers instants de l'irradiation et beaucoup plus lente après 10s. Il est possible qu'une grande partie de NT34 ait été alors convertie en photo-produits nitroso et que la photolyse des unités 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène restantes soit ralentie par l'absorption compétitive des nitroso.

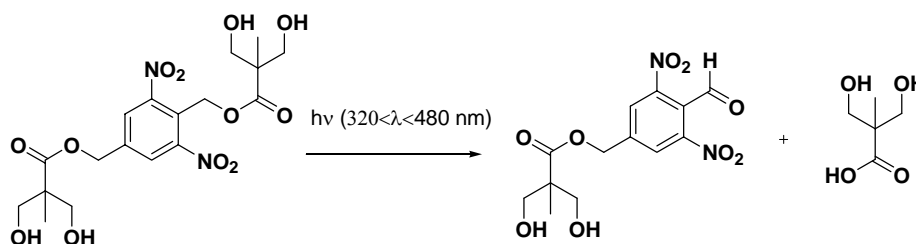


Fig (4-14) : Photolyse de NT34 dans le THF avec formation de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique

Après environ 30s d'irradiation on constate, à l'instar de NT14, que la bande d'absorption pointant à 352 nm diminue à son tour, probablement en raison de la réactivité photochimique des dérivés nitroso conduisant à des nitroxydes (fig (4-16)).

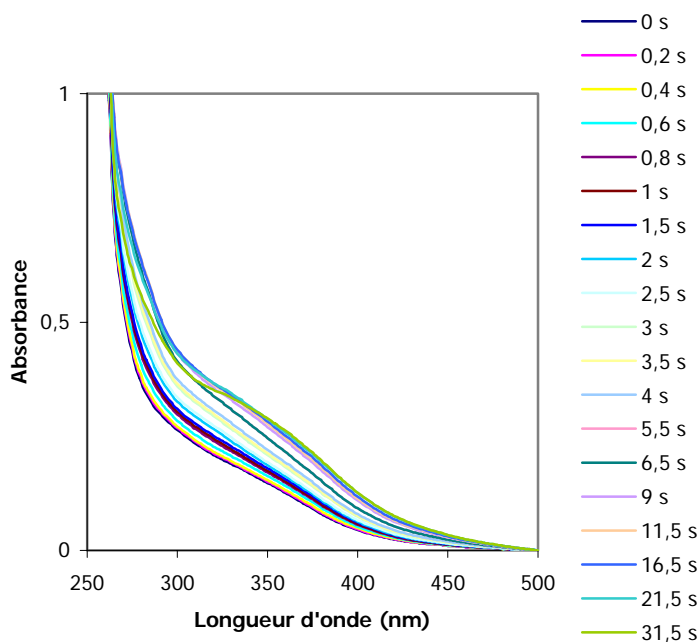


Fig (4-13) : Evolution du spectre UV de NT34 au cours de l'irradiation dans le THF ( $1,282 * 10^{-4}$  M)

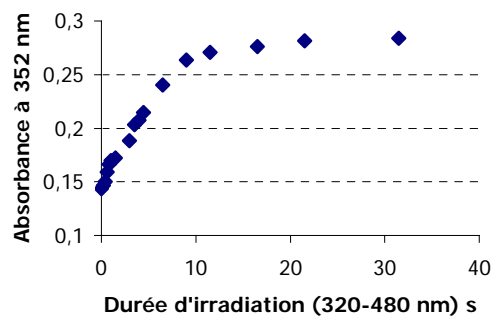
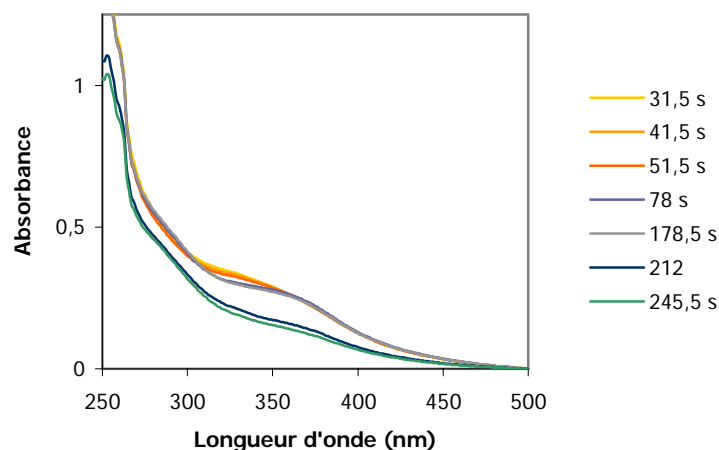


Fig (4-15) : Evolution de l'absorbance à 352 nm au cours de la photolyse de NT34 dans le THF ( $1,282 * 10^{-4}$  M)

Fig (4-16) : Photolyse de NT34 dans le THF après que le maximum a été atteint à 352 nm (décroissance de la bande nitroso) - ( $1,282 * 10^{-4}$  M)



#### 4.5.2. Comportement Photochimique en solution d'un polymère hyper-ramifié de Bis-MPA à cœur photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène :

##### 4.5.2.1. Photolyse de DNTHYP1-1 :

Après NT34, il était intéressant de connaître le comportement photochimique de DNTHYP1-1 obtenu par polycondensation du Bis-MPA sur un système-cœur NT34. Le spectre UV de DNTHYP1-1 et le suivi UV au cours de sa photolyse dans le THF sont représentés en figure (4-17).

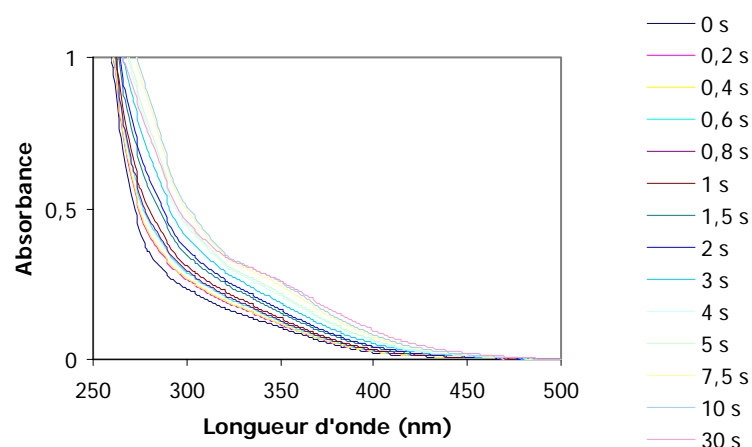


Fig (4-17) : Photolyse de DNTHYP1-1 dans le THF ( $1,521 \cdot 10^{-4}$  M)

Les caractéristiques spectroscopiques de DNTHYP1-1 sont semblables à celles de NT34, l'épaule dans le visible est caractérisé par un point d'inflexion à 342 nm ( $\epsilon(342) = 807$ ). Les valeurs des coefficients d'absorption molaire  $\epsilon(400) = 148$ ,  $\epsilon(426) = 67$ ,  $\epsilon(450) = 35$  sont indicatives car données par rapport à une masse moyenne estimée en SEC (calibrée par rapport aux PS linéaires standards). Ils restent du même ordre de grandeur que ceux de NT34, la modification structurale qui intervient pendant la polycondensation ne modifie pas notablement les transitions électroniques de l'unité photosensible « cœur ». De même que pour NT34, une irradiation au-delà de la conversion complète des unités photosensibles « cœur » entraîne des réactions photochimiques secondaires (fig (4-18)).

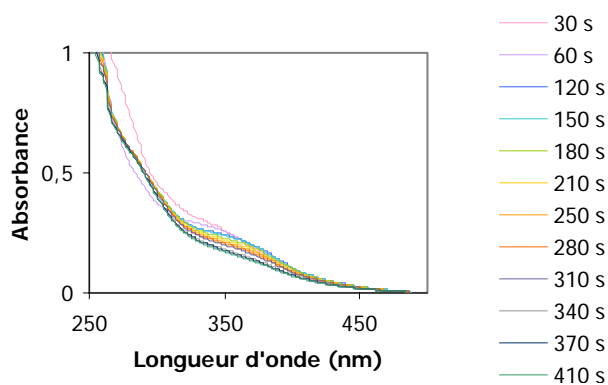


Fig (4-18) : Evolution des spectres UV de DNTHYP1-1 irradié dans le THF après que le maximum a été atteint à 352 nm (décroissance de la bande nitroso) - ( $1,521 \cdot 10^{-4}$  M)

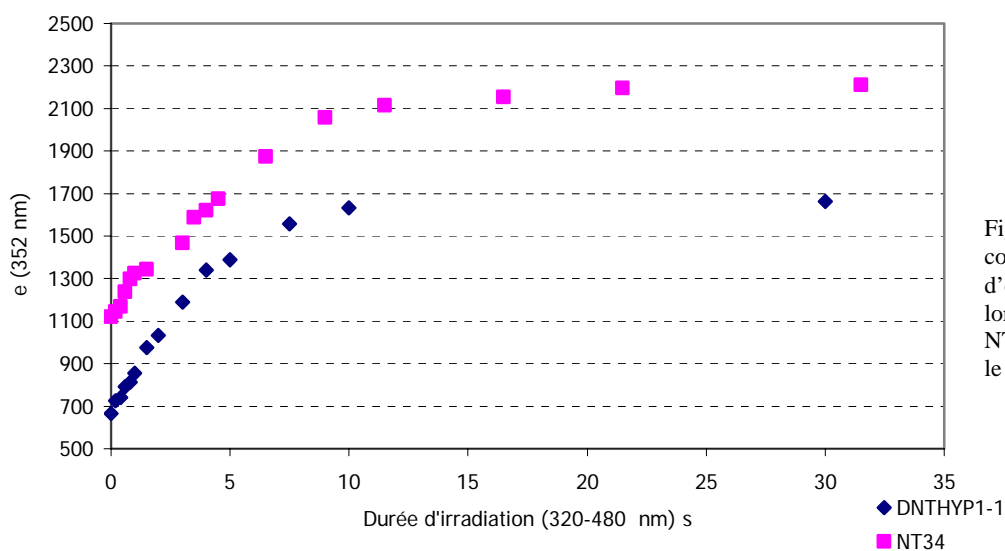


Fig (4-19) : Evolution comparée du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon(352)$  lors de l'irradiation de NT34 et DNTHYP1-1 dans le THF

#### 4.5.2.2. Etude de la photopolymérisabilité en solution par un mécanisme radicalaire photoamorcé par le BAPO :

Nous n'avons pas réalisé d'études comparatives de DNTHYP1-2 et DNTHYP1-1 compte tenu des faibles quantités de produit disponibles. Rappelons que le polymère DNTHYP1-1 a été préparé dans l'idée de créer une espèce polymérisable par voie radicalaire car le monomère NT33, comportant la même unité photosensible, inhibe ou retarde très fortement la réaction de polymérisation. Afin d'étudier sa photopolymérisabilité, le polymère DNTHYP1-2 (105 mg) dissous dans 0,6 mL de DMSO-d<sub>6</sub> a été irradié en présence de 2% massique de BAPO dans un tube RMN en Pyrex<sup>34</sup>. Les spectres RMN avant et après irradiation (500s) sont donnés dans la figure (4-20) et figure (4-21), respectivement.

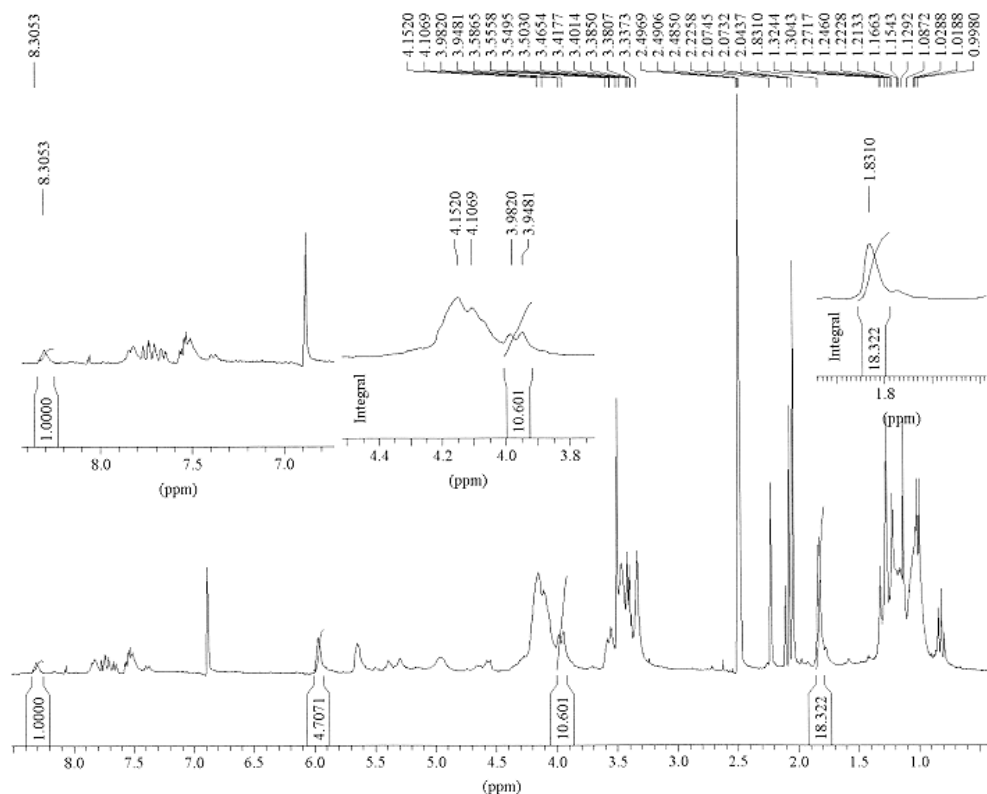


Fig (4-20) : Spectre RMN <sup>1</sup>H d'une solution de 105 mg de DNTHYP1-2 dans 0,6 mL de DMSO-d<sub>6</sub> en présence de 2% de BAPO

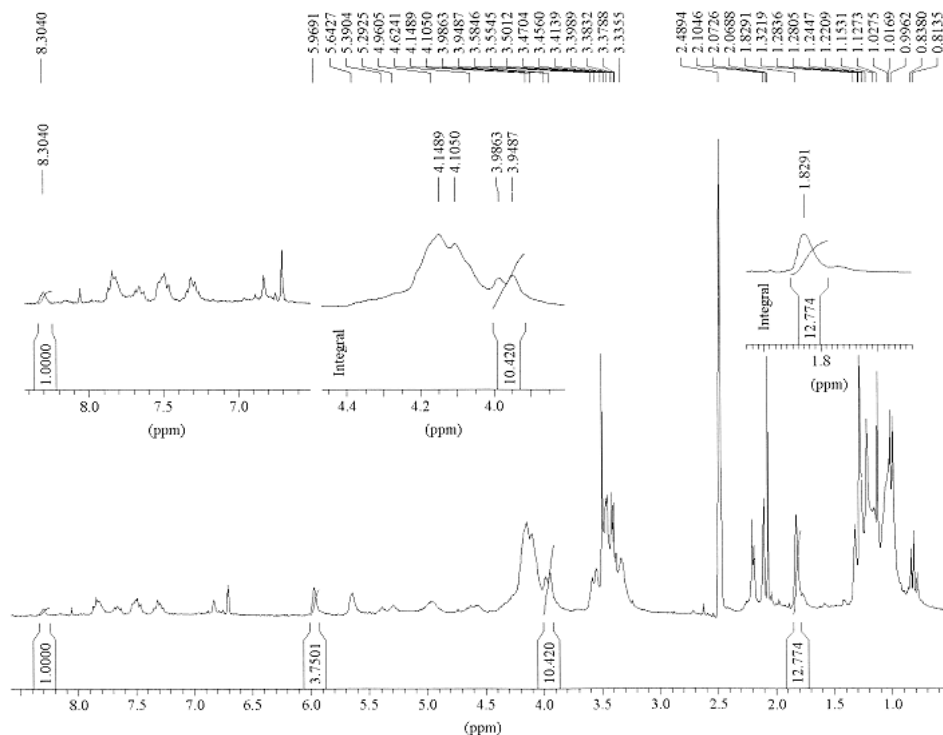


Fig (4-21) : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de 105 mg de DNTHYP1-2 dans 0,6 mL de DMSO- $\text{d}_6$  en présence de 2% de BAPO après 500 s d'irradiation ( $\lambda > 426$  nm)

Les deux spectres sont très proches hormis la photolyse observée du BAPO –dans la zone 6,5-7 ppm et 2,1-2,4 ppm-, (le spectre RMN  $^1\text{H}$  du BAPO est donné en Annexes) et il est difficile de distinguer des pics associés à la polymérisation des fonctions acrylates. Si un polymère se forme, la plupart des pics attendus seraient confondus avec ceux donnés par le squelette poly(Bis-MPA). Comme aucune résonance nouvelle n'est attendue vers 4,3-3,9 ppm (signaux des protons des  $\text{CH}_2$  des unités Bis-MPA condensées après estérification du groupe hydroxyle adjacent), une partie de ce massif (4,07-3,98 ppm) a été pris comme référence pour suivre l'évolution de la solution au cours de l'irradiation.

La comparaison de ce massif avec les autres signaux du spectre qui ont été caractérisés (8,3 ppm -aromatiques de l'unité photosensible-, 5,91 ppm -protons vinyliques *ci*- etc..) indique une transformation de l'ordre de 20% à 30% du spectre global (en particulier le pic des méthyles méthacryliques à 1,82 ppm). Cette transformation serait due à la polymérisation du composé ou à l'addition de radicaux sur les insaturations vinyliques. Cette étude semble donc indiquer que la coquille de BisMPA qui englobe l'unité photosensible joue un rôle d'écran, bloquant ainsi l'effet inhibiteur du groupement dinitro.

Le comportement de DNTHYP1-2 inclus dans une formulation type adhésif est abordé dans le dernier chapitre.

#### 4.5.3. Caractéristiques spectroscopiques UV/Vis du 2,6-dinitro-1,4-bis(3'-oxiranylpropionyloxyméthyl)benzène (NT52) et recherche d'une voie de polymérisation cationique photo-amorcée :

Nous avons exploré une voie parallèle au principal chemin suivi en préparant un monomère diépoxyde contenant l'unité photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène. L'idée était d'appliquer cette unité particulièrement photosensible à des adhésifs photopolymérisables par voie cationique. Le spectre d'absorption UV/Vis de ce monomère est représenté en figure (4-22) et présente les mêmes caractéristiques que tous les systèmes que nous avons bâtis à partir de cette unité (épaulement dans le visible, point d'inflexion à 342 nm). On note cependant une autre bande avec un maximum à 287 nm que nous retrouvons également dans le spectre de NT51 (cf Annexes). Le coefficient d'extinction  $\epsilon$  de la bande caractéristique du groupe o,o-dinitrobenzyle à 342 nm est de 591, du même ordre de grandeur que celui mesuré pour NT51 (626).

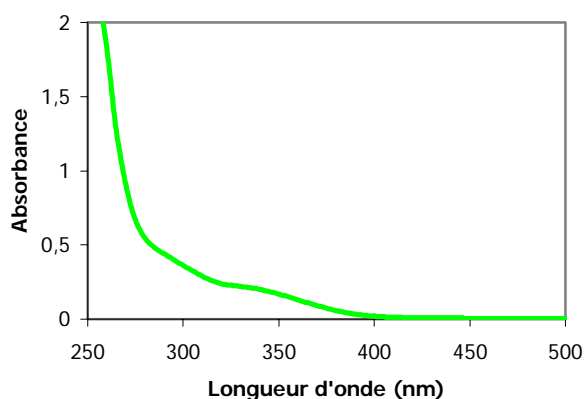
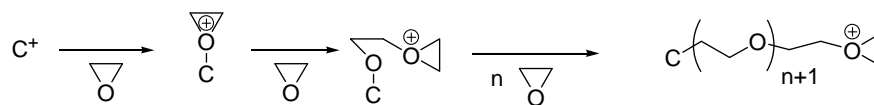


Fig (4-22) : Spectre d'absorption UV/Vis de NT52 dans le THF ( $3,296 \cdot 10^{-4}$  M)

Nous avons cherché à mettre en œuvre la photopolymérisation cationique de ce monomère diépoxyde en présence d'autres comonomères diépoxyde commerciaux comme le 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexanecarboxylate (EEC).

Pour photopolymériser une formulation de monomères polymérisables par voie cationique (époxy, éther vinylique), le photoamorceur doit générer, sous irradiation actinique, un proton  $H^+$  ou un cation associés à un contre-anion de faible nucléophilie ( $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^- \dots$ ). Dans

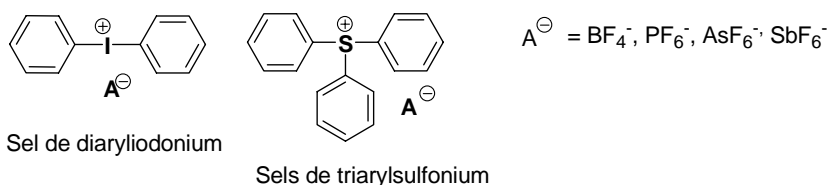
ce dernier cas, le mécanisme général d'une polymérisation cationique est rappelé dans le schéma (4-3).



$C^+$  : espèce cationique générée par le photoamorceur

Schéma (4-3) : Mécanisme d'une photopolymérisation cationique

Les photogénérateurs d'acide<sup>35,36</sup> les plus connus et utilisés sont les sels de diaryliodonium et les sels de triarylsulfonium : leur structure générale est représentée en figure (4-23). Ces composés ont une absorbance très faible dans le proche UV même si un déplacement bathochrome est obtenu lorsque des modifications structurales sont apportées en passant, par exemple d'un sel de diphenyliodonium à un sel de phényle fluorénone iodonium. Le mécanisme de décomposition directe de ces sels d'onium est un mécanisme très complexe au cours duquel un radical cation de phényliodonium est généré (fig (4-23)).

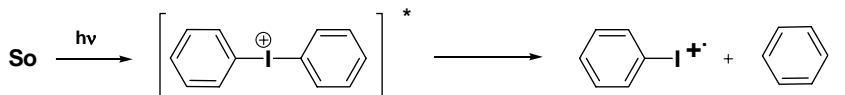


Sel de diaryliodonium

Sels de triarylsulfonium

Fig (4-23) : Structures générales des sels de diaryliodonium et de triarylsulfonium – Mécanisme primaire de photodécomposition directe d'un sel de diaryliodonium ( $S_0$ , état fondamental)

Mécanisme primaire de photodécomposition directe d'un sel d'iodonium :



Plusieurs photoproduits sont susceptibles d'être formés comme un proton et un cation qui vont amorcer la réaction cationique en chaîne. Le mécanisme général aboutissant *in fine* à la génération de protons est donné en Annexes et est la conséquence d'un mécanisme de recombinaison « en cage » ou d'un mécanisme de réaction « hors cage » avec un solvant RH donneur de protons. En outre, le radical cation phényliodonium produit réagit aisément avec des espèces nucléophiles et notamment, par exemple, sur des époxydes de cyclohexyle pour aboutir à la formation d'un proton et d'un cation époxyde comme représenté dans le schéma (4-4). Le radical cation phényliodonium est donc à même d'être l'espèce primaire responsable de l'amorçage de la réaction cationique en chaîne. Ce radical cation peut également réagir avec un donneur de proton (si ce dernier est présent dans le milieu) pour générer un radical et un proton (schéma (4-4)).

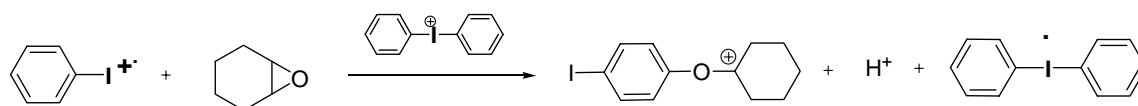


Schéma (4-4) : Interaction du radical cation avec un époxyde de cyclohexyle : génération d'un cation et d'un proton

Dans notre cas, il n'est cependant pas possible d'induire la photodécomposition directe de sels d'iodonium ou de sulfonium sous peine de photocliver l'unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène ( $\lambda < 300$  nm). La photosensibilisation dans le proche UV et le visible pour décomposer les sels d'onium est un sujet de plus en plus étudié et nous nous sommes fondés sur des travaux récents de J. Crivello *et al.* pour poursuivre notre étude.

La décomposition photosensibilisée d'un sel d'iodonium repose sur deux principaux mécanismes : un transfert d'électron photoinduit du photosensibilisateur vers le sel d'iodonium ou une décomposition induite par l'interaction avec une espèce radicalaire générée dans le milieu.

J. Crivello a largement contribué au développement de photosensibilisateurs des sels d'onium (PhotoS) parmi lesquels on trouve les cycles aromatiques polynucléaires qui en sont une famille importante (anthracène, pyrène, pérylène etc...) <sup>37,38</sup>. Le mécanisme de décomposition photosensibilisée des sels d'iodonium est donné dans le schéma (4-5)) où  $M_tX_n^-$  est un contre-ion faiblement nucléophile.

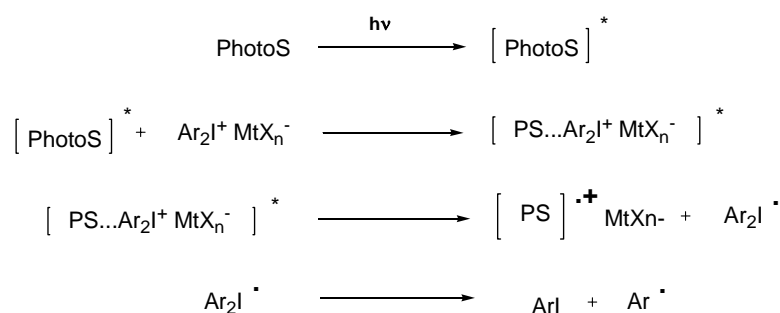


Schéma (4-5) : Photosensibilisation de sels de diaryliodonium par des cycles aromatiques polynucléaires

Selon le même mécanisme général, les sels d'iodonium peuvent être sensibilisés par des cétones. Les exemples les plus typiques correspondent aux combinaisons du type thioxanthone ou cétocoumarine et sel d'iodonium. L'interaction entre l'état triplet d'une thioxanthone (TX) avec un sel d'iodonium fortement oxydant forme un radical cation de type  $\text{TX}^{\cdot+}$  et ce radical cation peut directement générer une espèce cationique amorçante de la polymérisation cationique ou un proton (schéma (4-6)) <sup>39</sup>.



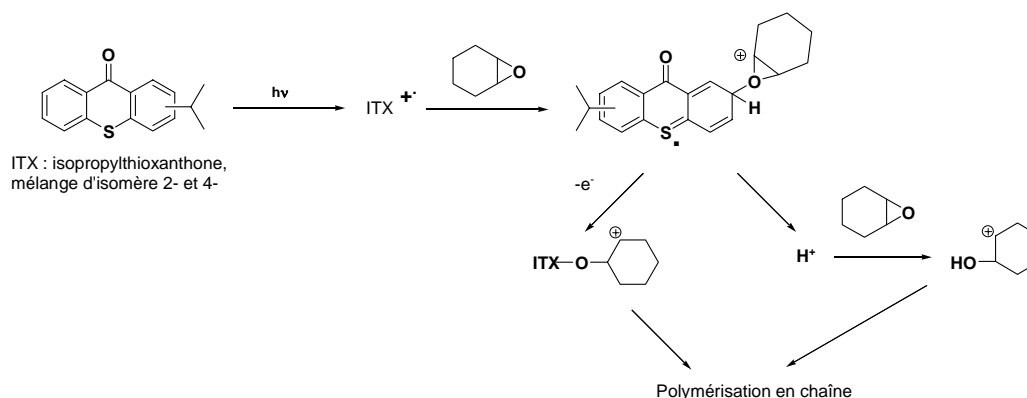
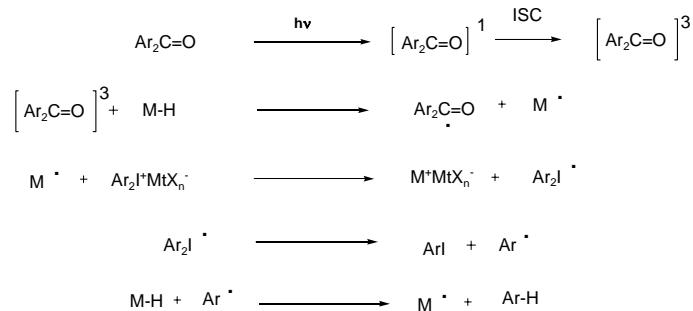


Schéma (4-6) : Mécanisme d'amorçage par le radical cation formé à partir du transfert d'électron photo-induit entre ITX et un sel d'iodonium

J. Crivello *et al.* ont récemment publié une étude approfondie<sup>40</sup> sur un mécanisme de photosensibilisation dans le visible impliquant un transfert d'électron entre une espèce radicalaire<sup>41</sup> et un sel d'iodonium avec des cétones aromatiques ou des  $\alpha$ -dicétones portées dans leur état triplet. La longueur d'onde d'excitation de ces dicétones est intéressante pour une application dentaire. L'irradiation d'une formulation époxyde (qui joue le rôle de donneur de proton) contenant un sel d'iodonium et une dicétone telle que la camphorquinone ou le benzyle conduit à la photoréduction du sel d'iodonium et à un amorçage très efficace de la polymérisation cationique selon le mécanisme schématisé en schéma (4-7) où la cétone considérée est une diaryle cétone mais le mécanisme est le même avec une dicétone.



M-H : donneur de proton (monomère époxy)

Schéma (4-7) : Mécanisme de décomposition photoinduite de sels de diaryliodonium en présence de radicaux générés par arrachement de proton sur le monomère époxy et photoréduction d'une dicétone ou diarylecétone

A partir de ces mécanismes, nous avons testé des formulations contenant le monomère diépoxyde NT52 combiné au diépoxyde EEC et différents photoamorceurs (cf figure (4-24)). Ces formulations (50 mg) ont été irradiées dans des nacelles en aluminium avec la lampe Efos

Lite (filtre passe-bande 320-480 nm standard + filtre passe-haut  $\lambda > 426$  nm). Les compositions testées sont rassemblées dans le Tableau (4-4) :

Composé	FNCNT52/1.0	TEST1	FNCNT52/2.0	TEST2	FNCNT52/3.0	TEST3
NT52	30 %	-	30%	-	30 %	-
EEC	70 %	100%	70 %	100%	70 %	100%
Irg 250	2%	2%	2%	2%	2%	2%
ITX	2%	2%	-	-	-	-
(ANTH)	-	-	2%	2%	-	-
camphorquinone	-	-	-	-	2%	2%
Polymérisation	non	oui	non	oui	non	oui

Tableau (4-4) : Différents systèmes de photoamorçage cationique photosensibilisés dans le visible dans des formulations à base de NT52. Les compositions sont données en % massique, la proportion des composants du photoamorceur est donnée en % massique par rapport à la masse de la résine liquide (NT52 + EEC)

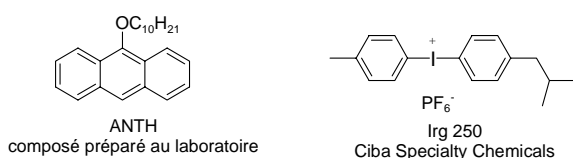


Fig (4-24) : Structures des composés ANTH (photosensibilisateur anthracénique) et Irg 250 (sel de diaryliodonium)

Aucune photopolymérisation n'a été observée alors que les formulations référence, exclusivement à base de EEC, durcissent à  $\lambda > 426$  nm. Il est donc également très délicat de photoamorcer une polymérisation cationique en présence de l'unité photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène.

Ce résultat peut s'expliquer dans la combinaison Irg 250 / camphorquinone où la génération de protons ou de radicaux cations suppose l'attaque radicalaire du sel de diaryliodonium par un radical généré après excitation de la camphorquinone. Il est possible que ce radical soit piégé par addition radicalaire sur l'unité photosensible.

En revanche, l'échec des systèmes<sup>42</sup> ANTH-ITX/ Irg 250 est plus surprenant dans la mesure où la photooxydation du photosensibilisateur doit former un radical cation, espèce capable d'amorcer une polymérisation cationique, notamment lorsque des nucléophiles et des donneurs de protons (monomère époxy) sont largement présents dans la formulation. La génération de ce radical cation suppose la formation d'un exciplexe avec le sel d'iodonium, l'absence de polymérisation pourrait provenir de l'absence de cette étape primaire en relation avec une interaction forte entre le photosensibilisateur et le dinitro.

\* La variation d'énergie libre qui accompagne le transfert d'électron du photosensibilisateur vers un sel d'iodonium est plus favorable dans le cas des dérivés anthracéniques par rapport aux thioxanones ( $\Delta G = -193 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (anthracène) contre  $-93 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (thioxanone))

Cet échec ne nous a donc pas permis, pour l'heure, d'obtenir une formulation réticulée où l'unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène est intégrée dans un réseau grâce à un monomère (*versus* polymère hyper-ramifié). Cela ne remet toutefois pas en cause la polymérisabilité par voie cationique de NT52. Par ailleurs, il existe d'autres classes de photoamorceurs comme des systèmes générateurs d'acide et photoclivables sous UV. Dans ces systèmes, la génération d'acide tel que les dérivés d'APTS est directe. Ce sont généralement des cétones de sulfonyles ou d'oxysulfonyles ou des esters sulfoniques de cétones. Des exemples<sup>43</sup> sont donnés dans la littérature comme les dérivés d'aryle triflate (6,7-bis(tri-fluorosulfonyl)coumarine ou la 2,3,4-tris(flourométhylsulfonyl)benzophénone.

#### 4.6. Conclusion :

L'étude décrite dans ce chapitre nous a permis de vérifier la forte photosensibilité de tous nos monomères/prépolymères photoclivables en solution. Ces systèmes présentent différents comportements ; en effet, les systèmes aryltriazéniques se caractérisent par la disparition d'une bande d'absorption alors que dans le cas des dérivés 2-nitrobenzyliques ou o,o'-dinitrobenzyliques, une nouvelle bande d'absorption apparaît.

Un aspect fondamental de cette étude est la considération impérative du couple monomère photoclivable/système photoamorceur. En effet, si nous avons rappelé que nous souhaitons utiliser le système d'amorçage classique camphorquinone / amine tertiaire aromatique, cela s'avère impossible pour un certain nombre de systèmes 2-nitrobenzyliques, en particulier le NT14, pour lequel le recours au BAPO est judicieux.

La dernière partie de cette étude a été consacrée plus spécifiquement à l'unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène. En comparant les spectres d'absorption et le comportement photochimique de la molécule cœur NT34 et du polymère hyper-ramifié DNTHYP1-1 « construit » autour de cette unité photosensible, la structure cœur photosensible / écorce poly(BisMPA) a été confirmée comme étant un bon système pour notre objectif. De plus, une première étude conduite à partir d'un prépolymère DNTHYP1-2 (polymère hyper-ramifié DNTHYP1-1 partiellement  $\omega$ -méthacrylate) a mis en évidence la consommation de fonctions méthacrylates lorsque l'on photogénère avec le BAPO des radicaux en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>. Cette étude préalable permet également d'envisager une bonne adéquation entre le composé DNTHYP1-2 et le système d'amorçage camphorquinone /amine aromatique tertiaire.

Malheureusement, la version « diépoxyde » de cette unité photosensible (NT52) n'a pu être copolymérisée par voie cationique avec une activation photochimique. Le groupe o,o'-

dinitrobenzylique semble également être responsable de l'inhibition de la photosensibilisation par les sels d'iodonium que nous avons utilisés.

## Références :

---

1. J. Nie, L. A. Linden, J.F. Rabek, J.P. Fouassier, F. Morlet-Savary, F. Scigalski, A. Wrzyszczyński, E. Andrzejewska, *Acta Polymer.*, 1998, 49, 14
2. Y. Fujimori, T. Kanelo, T. Kaku, N. Yashida, N. Nishida, E. Tsuchida, *Poly. Adv. Technol.* 3, 1992, 437
3. L.A. Linden, Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Edited by J. P. Fouassier and J. F. Rabek, p. 383, Vol.IV,1993, Elsevier Applied Science
4. A. Klocke, H. M. Kormacher, L. G. Huck, B. Kahl-Nieke, *Am. J. Orthod. Dento. Orthoped.*, 2002, December
5. B. M. Monroe, S.A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*,1969, 91, 450
6. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, J.-P. Fouassier, Hanser, 1995, p. 32 et 45.
7. R.S. Davidson, J. W. Goodin, *Eur. Polym. J.*, 1982, 18, 587
8. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, J. P. Fouassier, Hanser, 1995, p. 76.
9. K. Dietliker, Photoinitiators for pigmented systems, Radiation Curing in Polymer, Science and Technology, Vol. II, p. Edited by J. P. Fouassier and J. F. Rabek, 1993, Elsevier Applied Science
10. S.P. Pappas, R.A. Asmus, *J. Polym. Science, Part A : Polym. Chem.*, 1982, 20, 2643
11. D.I. Schuster, M.D. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 986
12. S.G. Hammond, C. C. Wamser, T. C. Chang, J.C. Baylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6362
13. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, J. P. Fouassier, Hanser, 1995, p. 82.
14. G. Rist, A. Bohrer, K. Dietliker, V. Desobry, J.P. Fouassier, D. Ruhlmann, *Macromolecules*, 25, 1992, 4182
15. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, J. P. Fouassier, Hanser, 1995, p. 84
16. N.S. Allen, *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, 1996, 100
17. K. Feng, H. Zang, D. Martin, T. L. Marino, D. C. Neckers, *J. Polym. Science., Part A : Chem.*, 1998, 36, 1667
18. A.M. Sarker, A.Y. Polykarpov, A.M. de Raaf, T. L. Marino, D.C. Neckers, *J. Polym. Science., Part A : Chem.*, 34, 1996, 2817
19. A.Y. Polykarpov, S. Hassoon, D.C. Neckers, *Macromolecules*, 1996, 29, 8274
20. <http://www.cibasc.com/adservices/doc.asp?t=tds&a=IRGACURE+819&b=CE&c=ZZ&.pdf>
21. H. J. Kleiner, J. Gersdorf, U. Bastian, European Patent *EP 0304782-A*, 1991, Hoechst AG
22. W. Rutsch, G. H. Angerer, V. Desobry, K. Dietliker, R. Hüstler, Proceedings of the 16th International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens, Greece, 1990, p. 423
23. T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, *Polymer*, 1985, 26, 141
24. T. Sumiyoshi, W. Schnabel, *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 1811
25. J.E. Baxter, R.S. Davidson, H.J. Hageman, T. Overeem, *Makromol. Chem.*, 1988, 189, 2769
26. J.E. Baxter, R.S. Davidson, J.H. Hageman, A.K. McLauchlan, D.G. Stevens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 73
27. G. Baudin, Photoinitiateurs Radicalaires, Conference proceedings of the Euroforum "Réticulation des résines sous rayonnement UV", Paris, Mai 2001

28. O. Nuyken, U. Dahn, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 1997, 35, 3017
29. N. Hoogen, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 2000, 38, 1903
30. C.P. Holmes, *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2370.
31. A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6333
32. M. Eigner, H. Komber, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 245
33. N.A. Porter, G.R. Dubay, J.G. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 920
34. A. Pagnoux, Post-Réticulation de Résines Mélanime-Formaldéhyde par voie Photochimique, *Thèse Université Bordeaux I*, Nov. 1998
35. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, J. P. Fouassier, Hanser, 1995, p. 102
36. N.P. Hacker, New Reactions of Cationic Photoinitiators, Radiation Curing in Polymer, Science and Technology, Vol. II, p.473, Edited by J. P. Fouassier and J. F. Rabek, 1993, Elsevier Applied Science
37. Y. Hua, F. Jiang, J.V. Crivello, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 2369
38. J.V. Crivello, J. H. Lam, *J. Polym. Science., Part A : Chem.*, 1979, 17, 1059
39. Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, J. P. Fouassier, Hanser, 1995, p. 137
40. J.V. Crivello, M. Sangermo, *Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, 2001, 39, 343
41. Y. Yagci, W. Schnabel, *Makromol. Chem. Rapid. Comm.*, 1987, 9, 209
42. J.-P. Wolf, E.V. Sitzmann, T. Bolle, J.-L. Birbaum, S. Ilg and D. A. Bramer, A New Onium Salt for Cationic Photocuring and a New Alpha Amino Ketone for Free Radical Photocuring, [www.cibasc.com/radtech2002/download/SitzmannPresentation.ppt](http://www.cibasc.com/radtech2002/download/SitzmannPresentation.ppt)
43. R. Allen, W. Brunsvold, B. Carpenter, W. Hinsberg, J. Latorre, M. McMaster, M. Montgomery, W. Moreau, L. Simpson, R. Tweig, US Patent *US 5,272, 042, 1993*, IBM



---

## 5. Photoréticulation des Monomères et Prépolymères Photoclivables et leur Photodégradation

---



## 5. Photoréticulation des Monomères et Prépolymères Photoclivables et leur Photodégradation

---

Nous venons d'étudier les caractéristiques spectroscopiques UV/Vis et les propriétés photochimiques en solution des monomères et prépolymères photoclivables. Ces systèmes doivent être copolymérisables dans une formulation photopolymérisable et nous avons recherché des combinaisons monomère (prépolymère) photoclivable / photoamorceur assurant simultanément la réticulation de la formulation et la préservation de l'unité photoclivable.

Nous allons discuter de la photorenversabilité mécanique de nos systèmes photoclivables lorsqu'ils sont intégrés dans les formulations de résines photopolymérisables (type résine adhésive), sous irradiation actinique ( $\lambda_2$ ). Pour cette étude, des formulations où nous avons mélangé un monomère ou un prépolymère photoclivable avec d'autres comonomères en présence d'un photoamorceur et éventuellement de charges ont été préparées. Nous présentons donc ici des formulations non-chargées et chargées qui seront désignées respectivement FNC et FC.

Les propriétés mécaniques des composites dentaires<sup>1-7</sup> sont généralement évaluées à partir de divers paramètres mécaniques dont le module d'élasticité, la dureté (dont il existe plusieurs méthodes d'évaluation telles que la dureté Brinell, Vickers, Knoop ou encore Rockwell) ou encore les résistances en contrainte transverse, flexion, compression ou en traction diamétrale.

Dans l'étude de la photorenversabilité mécanique des systèmes photoclivables, la démarche générale suivie a été la suivante. Dans un premier temps, nous avons photopolymérisé, sous irradiation ( $\lambda_1$ ), un échantillon d'une formulation photosensible préparée et évalué les propriétés mécaniques du matériau réticulé obtenu. Dans un second temps, nous avons soumis à une irradiation de photodégradation ( $\lambda_2$ ) soit le même échantillon soit un autre échantillon (suivant la méthodologie expérimentale suivie) de la même formulation et photopolymérisé dans les mêmes conditions.

Nous avons étudié les propriétés mécaniques à travers deux méthodes : l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la dureté de Knoop<sup>2</sup>. La DMA nous a semblé une méthode appropriée pour évaluer les propriétés intrinsèques de nos matériaux car elle permet de sonder, en sollicitant le matériau suivant divers modes possibles de déformation et en effectuant un balayage en température, les caractéristiques viscoélastiques d'un échantillon polymère<sup>8,9</sup>. Plus précisément, la DMA mesure l'élasticité du matériau c'est-à-dire sa capacité à stocker de l'énergie et à la restituer (un comportement purement élastique est caractérisé par une réponse

linéaire et instantanée de la déformation du matériau en fonction de la contrainte appliquée et une recouvrance de la forme initiale du matériau dès l'interruption de la contrainte) ainsi que l'amortissement du matériau c'est-à-dire l'énergie absorbée par un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte et qui est dissipée thermiquement par le matériau en raison de son caractère visqueux. La DMA nous permettra donc d'atteindre les valeurs du module de conservation  $G'$  de nos résines réticulées en fonction de la température avant et après photodégradation. La DMA est d'ailleurs une méthode fréquemment utilisée pour déterminer des paramètres thermo-mécaniques importants comme la température de transition vitreuse  $T_g$ <sup>8,9</sup> ou pour évaluer les changements mécaniques dans les composites<sup>8</sup>. En particulier, elle permet un suivi cinétique, par mesures discrètes, de la réticulation de résines photopolymérisables non-chargées ou chargées<sup>10,11</sup>. Enfin, l'évaluation de la dureté de Knoop nous a permis de comparer la dureté des échantillons de diverses résines ; elle a été retenue comme méthode de caractérisation en raison de son recours fréquent par les utilisateurs de composites dentaires et dans le but aussi de corréliser si possible ces valeurs de dureté avec les paramètres mécaniques évalués en DMA. Cette méthode de microindentation est généralement choisie pour obtenir une indication sur d'autres propriétés telles que la résistance à l'usure et à la fatigue mais également le taux de conversion ou la profondeur de polymérisation dans le cas des résines photodurcies par UV<sup>2,12</sup>. Ces deux méthodes devraient donc permettre de connaître quelles sont les modifications mécaniques et structurales enregistrées par les résines photosensibles après photodégradation, en particulier de connaître qualitativement si la densité de réticulation des matériaux diminue, comme espéré.

Un autre intérêt de ces deux méthodes est la quantité raisonnable nécessaire pour préparer un échantillon. En effet, nous avons précisé, à plusieurs reprises les difficultés de synthèse rencontrées pour atteindre des quantités de nos produits compatibles avec la réalisation d'un éventail large et pertinent de formulations. De plus, nous avons constamment inscrit les travaux dans une démarche de propriété industrielle (2 brevets ont été déposés), laquelle a imposé d'abandonner « rapidement » certaines voies alors qu'un approfondissement aurait été nécessaire pour une connaissance plus aigüe de nos systèmes. C'est pourquoi, nous ne mettrons essentiellement en exergue que les résultats des formulations « allant dans le sens recherché », c'est-à-dire une diminution des propriétés mécaniques des matériaux réticulés à  $\lambda_1$  après qu'ils eurent été irradiés dans un second temps à  $\lambda_2$ .

Nous avons également réalisé, principalement dans le cas des dérivés 2-nitrobenzyliques, une étude spectroscopique IR des résines afin de recueillir des informations, plutôt qualitatives, sur les modifications structurales induites dans les matrices polymères par la photodégradation. Une dernière partie est enfin consacrée à l'étude par spectroscopie IR de la polymérisabilité, dans une formulation photopolymérisable, du prépolymère hyper-ramifié

DNTHYP1-2, étape indispensable avant d'envisager la formulation d'un tel système dans une composition adhésive.

## 5.1. Formulations des monomères et prépolymères photoclivables :

### 5.1.1 Quelques généralités sur les formulations photopolymérisables :

#### 5.1.1.a. Réaction de réticulation par voie radicalaire :

Les formulations préparées sont des formulations de monomères et/ou prépolymères copolymérisables type méthacrylate. La réaction de photopolymérisation radicalaire est une réaction de polymérisation radicalaire en chaîne où les espèces radicalaires d'amorçage sont produites photochimiquement, sous l'action d'une longueur d'onde actinique ( $\lambda_1$ ) à laquelle une espèce est sensible (un photoamorceur (PA) ou un photosensibilisateur). Puis la photopolymérisation<sup>13</sup> obéit au schéma réactionnel explicité dans le schéma (5-1) :

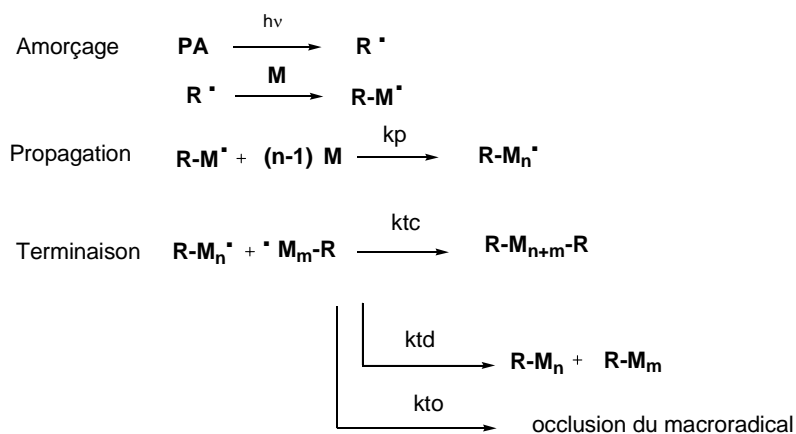


Schéma (5-1) : Schéma réactionnel de la photopolymérisation radicalaire

Les formulations utilisées dans le dentaire ou dans les nombreuses applications de polymère de surface se caractérisent par une valence moyenne supérieure à 2<sup>14</sup>. Dans le cas des formulations (méth-)acryliques, nous allons rencontrer des monomères monofonctionnels, bifonctionnels, trifonctionnels voire de fonctionnalité plus grande. Le modèle cinétique (cf schéma (5-2)) est alors particulier car la réactivité des monomères est différente (en général, la réactivité d'un monomère augmente avec le nombre de fonctions polymérisables qu'il porte mais les fonctions portées par un monomère plurifonctionnel ne sont pas de réactivité équivalente) et la très grande rapidité des mécanismes d'addition radicalaire en chaîne conduit dans une première phase à l'obtention de chaînes essentiellement linéaires et porteuses de nombreux substituants insaturés. Autrement dit, lorsque la croissance d'une chaîne est amorcée, le macroradical va continuellement s'ajouter sur les sites les plus réactifs et va donc favoriser les monomères qui n'ont pas réagi. Dans une seconde phase, les insaturations

portées par ces chaînes et moins réactives vont poursuivre les réactions de propagation pour aboutir à des systèmes ramifiés et enfin à un gel. Ce modèle a été étudié dans le cas par exemple de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène par Macosko et Miller<sup>16</sup>.

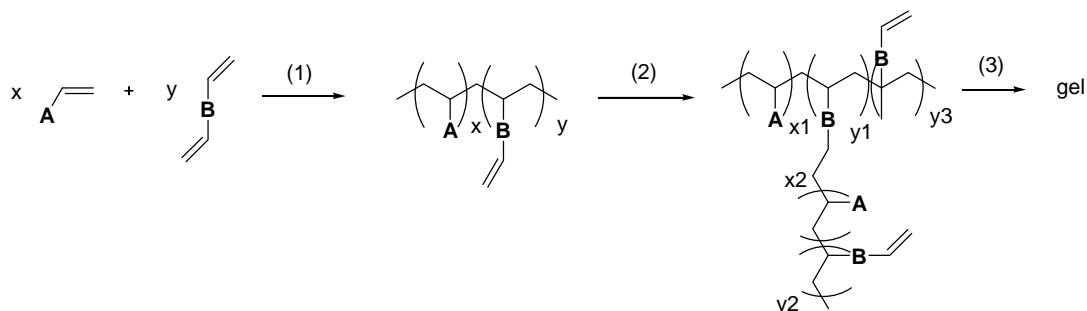
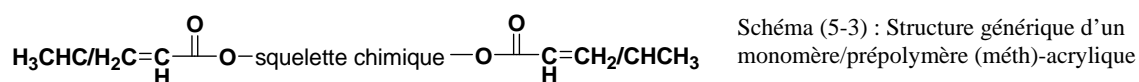


Schéma (5-2) : Modèle cinétique de la réaction de propagation d'une polymérisation radicalaire dans un mélange de monomères de valence moyenne supérieure à 2

### 5.1.1.b. Modulation des propriétés des formulations photopolymérisables par les propriétés des monomères et prépolymères :

Les propriétés finales des formulations photopolymérisables sont déterminées par la combinaison des propriétés de tous les composants, notamment les monomères et prépolymères. Les propriétés physico-chimiques du matériau réticulé sont liées à la structure chimique de ces composants, à leurs masses molaires et à leur valence. Nous avons donné dans l'introduction des exemples de tels monomères employés dans les formulations dentaires. Plus généralement, 4 groupes de monomères/prépolymères (méth-)acrylés sont couramment utilisés industriellement et ont la structure schématique suivante<sup>13, 16-17</sup> (schéma (5-3)) :



Le squelette chimique varie d'un polyépoxyde apportant de la dureté, une très bonne résistance chimique et à l'abrasion ainsi que de la flexibilité (modulation des chaînes aromatiques/aliphatiques) et une bonne adhésion au substrat, en passant par un polyester qui apporte de la dureté, une bonne résistance chimique et une cinétique de photopolymérisation élevée, un polyéther procurant de la souplesse et de la flexibilité au matériau mais augmentant les risques de photodégradation par photooxydation et enfin un polyuréthane qui combine un très bon photovieillissement (uréthane aliphatique), une forte résistance à l'abrasion, de bonnes propriétés d'adhésion par la combinaison de segments « soft » et « hard » et une cinétique de photopolymérisation très élevée<sup>18</sup>.

Le monomère insaturé, à proprement parler, ou « diluant réactif », est de taille plus petite et le plus souvent de plus faible viscosité et contient une ou plusieurs unités polymérisables. La nature du monomère affecte la vitesse de polymérisation, la densité de réticulation et le taux

de conversion des insaturations. Les monomères plurifonctionnels permettent d'atteindre des temps de réticulation plus courts, les matériaux obtenus sont plus durs, plus résistants à la rayure, mais peu flexibles et moins résistants à l'impact et à l'abrasion<sup>13,19</sup>. De plus, la transition vitreuse est très rapidement élevée et au-dessus de la valeur ambiante, le point de gel rapidement franchi ce qui limite la conversion des insaturations. Il est nécessaire de trouver un compromis entre viscosité, dureté, flexibilité et réactivité.

Dans notre cas, nous avons envisagé plusieurs monomères ou prépolymères mélangés avec nos systèmes, eux-mêmes monomères et/ou prépolymères. La réalisation d'essais préliminaires (par exemple 15% massique de TZ33a, 15% de BisGMA éthoxylé, 70% de TEGDMA) ont montré que ce type d'échantillon ne démontrait aucune modification notable lorsqu'il était soumis à l'irradiation d'une lampe Mercure moyenne pression de 400W (à 10 cm de l'échantillon). Il est probable que la nature des matrices exerce une influence importante sur l'efficacité de la photodéréticulation des résines, on peut imaginer un comportement différent dans une matrice souple ou dans une matrice rigide.

Pour préparer des matrices diverses, en gardant pour objectif que le matériau réticulé possède des caractéristiques compatibles avec une utilisation de type adhésif dentaire, nous avons utilisé les monomères/prépolymères commerciaux dont les structures sont représentées en figure (5-1).

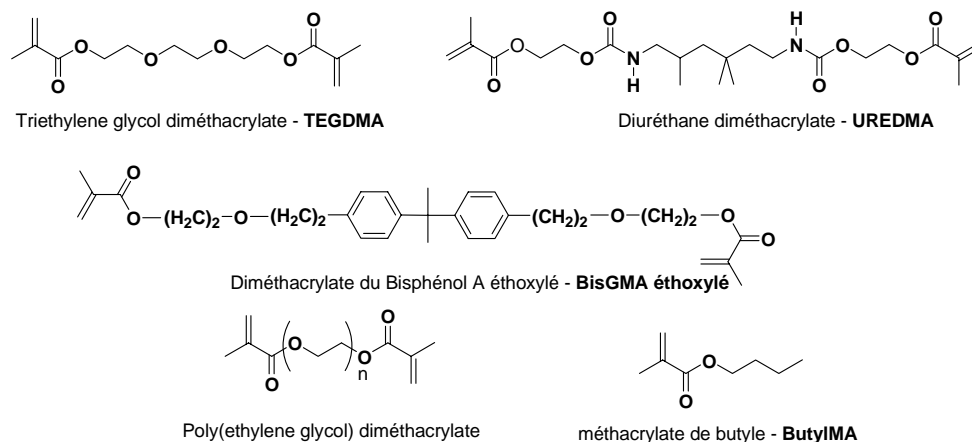


Fig (5-1) : Structures chimiques de quelques monomères commerciaux utilisés

Le détail des formulations dont nous avons testé les propriétés par DMA est fourni dans les tableaux (5-1) à (5-7) ci-après. Les propriétés mécaniques ont été évaluées à partir d'un échantillon (formulation photopolymérisable) photopolymérisé ( $\lambda_1 > 426$  nm) sous la forme d'un barreau pendant 300s sur chacune de ses faces et le module de conservation a été déterminée entre  $-15^\circ\text{C}$  et  $75^\circ\text{C}$ . Cette limite n'est pas dépassée lors du premier passage de façon à ne pas induire de modification thermique du matériau (post-réticulation thermique ou thermodégradation des sites labiles). L'échantillon a alors été soumis à une irradiation à  $\lambda_2$

(320-480 nm, 600s de chaque côté) avant d'analyser le nouveau module dans les mêmes conditions et pour des températures comprises entre -20°C et 250°C.

Le temps d'irradiation nécessaire au photodurcissement est bien souvent très inférieur au total de 300s. Néanmoins, dans un souci de limiter au maximum le taux de photoamorceur résiduel, nous avons délibérément choisi une durée d'irradiation à  $\lambda_1$  longue.

Nous désignerons par  $G'_{\lambda_1}$  et  $G'_{\lambda_2}$  les courbes du module de conservation après photoréticulation ( $\lambda_1$ ) et après photodégradation ( $\lambda_2$ ). A la fin de chaque tableau, on trouvera les valeurs des modules relevées à 25°C après photopolymérisation ( $\lambda_1$ ) et après photodégradation ( $\lambda_2$ ), la température à laquelle l'échantillon a été cassé pendant le second passage entre -20°C et 250°C (« Temp Rupture ») et enfin une évaluation globale du comportement (positive « ↓ » ou négative « ↑ ») du matériau après photodégradation.  $F_w$  désignera la proportion massique d'un élément de la formulation.

### 5.1.1.c. Formulation à base TZ13a :

Composé	Formulation – Composition en % massique		
	FNCTZ13a/1.0	FCTZ13a/1.0	FCTZ13a/4.0
TZ13a	35	35	35
TEGDMA	53	53	45
PEGDMA	12	12	20
UREDMA			
BisGMA éthoxylé			
ButylMA			
Charges Cem-Bridge <sup>a</sup>		60	60
CQ <sup>b</sup>	0,25	0,25	0,25
DABE <sup>b</sup>	0,25	0,25	0,25
Irg 819 <sup>b</sup>			
$G'_{\lambda_1}$ (Pa) 25°C	$0,8 \cdot 10^{10}$	$1,25 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$
$G'_{\lambda_2}$ (Pa) 25°C	$1,6 \cdot 10^{10}$	$2,65 \cdot 10^{10}$	$3,25 \cdot 10^{10}$
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	180°C	185°C	165°C
Tendance Observée	↑	↑	↑

Tableau (5-1) : Compositions des formulations basées sur TZ13a

<sup>a</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine (résine liquide + charge)

<sup>b</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine liquide

## 5.1.1.d. Formulation à base TZ23a :

Formulation – Composition en % massique				
Composé	FNCTZ23a/1.0	FCTZ23a/1.0	FNCTZ23a/4.0	FCTZ23a/4.0
TZ23A	35	35	35	35
TEGDMA	53	53	45	45
PEGDMA	12	12		
UREDMA				
BisGMA éthoxylé				
ButylMA			20	20
Charges Cem-Bridge <sup>a</sup>		60		60
CQ <sup>b</sup>	0,25	0,25	0,25	0,25
DABE <sup>b</sup>	0,25	0,25	0,25	0,25
Irg 819 <sup>b</sup>				
$G'_{\lambda_1}$ (Pa) 25°C	$0,9 \cdot 10^{10}$	$5,6 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^9$	$2,25 \cdot 10^{10}$
$G'_{\lambda_2}$ (Pa) 25°C	$1,9 \cdot 10^{10}$	$6,9 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^9$	$7,9 \cdot 10^{10}$
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	115°C	> 250°C	130°C	200°C
Tendance Observée	↑	↑	Croisement ↑ (> 25°C)	$G'_{\lambda_2}(-15^\circ\text{C}) = 2,6 \cdot 10^{11}$ contre $G'_{\lambda_1}(-15^\circ\text{C}) = 4 \cdot 10^{10}$ ↑

Formulation – Composition en % massique				
Composé	FNCTZ23a/5.1	FNCTZ23a/5.2	FNCTZ23a/6.0	FCTZ23a/8.0
TZ23A	40	55	45	100
TEGDMA	20	5		
PEGDMA				
UREDMA			25	
BisGMA éthoxylé				
ButylMA	40	40	30	
Charges Cem-Bridge <sup>a</sup>				60
CQ <sup>b</sup>				
DABE <sup>b</sup>				
Irg 819 <sup>b</sup>	1	1	1	1.5
$G'_{\lambda_1}$ (Pa) 25°C	$2,2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^9$	$2,75 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^9$
$G'_{\lambda_2}$ (Pa) 25°C	$2,3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^{10}$	$6,9 \cdot 10^9$
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	180°C	180°C	145°C	> 250°C
Tendance Observée	Croisement ↑ (> 23°C) Transition vitreuse 150°C	Croisement ↑ (> 25°C)	↓	Croisement ↑ (> 6°C)

Tableau (5-2) : Compositions des formulations basées sur TZ23a

<sup>a</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine (résine liquide + charge)<sup>b</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine liquide

**5.1.1.e. Formulations à base de TZ33a**

Composé	Formulation – Composition en % massique			
	FCTZ33a/1.0	FNCTZ33a/2.0	FCTZ33a/2.0	FNCTZ33a/3.0
TZ33a	35	35	35	35
TEGDMA	53	13	13	35
PEGDMA	12	13	13	
UREDMA		39	39	
BisGMA éthoxylé				30
ButylMA				
Charges Cem-Bridge <sup>a</sup>		60		
CQ <sup>b</sup>	0,25	0,25	0,25	0,25
DABE <sup>b</sup>	0,25	0,25	0,25	0,25
Irg 819 <sup>b</sup>				
$G'_{\lambda_1}$ (Pa) 25°C	$4,1 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^9$	$2,65 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$
$G'_{\lambda_2}$ (Pa) 25°C	$8 \cdot 10^9$	$6,0 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	180°C	175°C	-°C	210°C
Tendance Observée	↑	↑	Croisement ↑ (>10°C)	Croisement ↑ (>25°C))

Composé	Formulation – Composition en % massique		
	FCTZ33a/3.0	FNCTZ33a/4.0	FCTZ33a/4.0
TZ33a	35	35	35
TEGDMA	45	45	45
PEGDMA			
UREDMA			
BisGMA éthoxylé	30		
ButylMA		20	20
Charges Cem-Bridge <sup>a</sup>	60		60
CQ <sup>b</sup>	0,25	0,25	0,25
DABE <sup>b</sup>	0,25	0,25	0,25
Irg 819 <sup>b</sup>			
$G'_{\lambda_1}$ (Pa) 25°C	$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,75 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^{10}$
$G'_{\lambda_2}$ (Pa) 25°C	$2,0 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	145°C	110°C	150°C
Tendance Observée	Croisement ↑ > (-20°C)	↑	Croisement ↑ (>12°C)

Tableau (5-3) : Compositions des formulations basées sur TZ33a

<sup>a</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine (résine liquide + charge)

<sup>b</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine liquide



**5.1.1.f. Formulations à base de TZ13b et TZ23b :**

Composé	Formulation – Composition en % massique			
	FNCTZ13b/1.0	FNCTZ13b/2.0	FNCTZ13b/9.0	FNCTZ23b/2.2
TZ13b	35	35	60	
TZ23b				50
TEGDMA	53	13	20	25
PEGDMA	12	13	20	25
UREDMA		39		
BisGMA ethoxylé				
ButylMA				
Charges Cem-Bridge <sup>a</sup>				
CQ <sup>b</sup>	0,25	0,25		0,25
DABE <sup>b</sup>	0,25	0,25		0,25
Irg 819 <sup>b</sup>			1,5	
G' <sub>λ1</sub> (Pa) 25°C	3.10 <sup>9</sup>	4.10 <sup>9</sup>	1,4.10 <sup>9</sup>	2.10 <sup>9</sup>
G' <sub>λ2</sub> (Pa) 25°C	4,8.10 <sup>9</sup>	9.10 <sup>9</sup>	2,7.10 <sup>9</sup>	2,8.10 <sup>9</sup>
Temp Rupture (λ <sub>2</sub> )	160°C	160°C	165°C	> 250°C
Tendance Observée	↓ (faible)	↑	↑	↑

Tableau (5-4) : Compositions des formulations basées sur TZ13b et TZ23b

<sup>a</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine (résine liquide + charge)<sup>b</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine liquide**5.1.1.g. Formulations à base de NT14 :**

Composé	Formulation – Composition en % massique			
	FNCNT14/1.0	FCNT14/1.0	FNCNT14/2.1	FNCNT14/6.0
NT14	35	35	35	45
TEGDMA	53	53	45	
PEGDMA	12	12		
UREDMA				25
BisGMA éthoxylé			30	
ButylMA				30
Charges Cem-Bridge*		60		
CQ				
DABE				
AIBN (T=140°C 15 min, air libre)	1	1	1	
Irg 819				1
G' <sub>λ1</sub> (Pa)	3.10 <sup>10</sup>	1,35.10 <sup>10</sup>	2,3.10 <sup>10</sup>	0,87.10 <sup>10</sup>
G' <sub>λ2</sub> (Pa)	3.10 <sup>10</sup>	1,7.10 <sup>10</sup>	0,75.10 <sup>10</sup>	0,74.10 <sup>10</sup>
Temp Rupture (λ <sub>2</sub> )	225°C	210°C	150°C	115°C
Tendance Observée	↓ (faible)	↑	↓	↓

Composé	Formulation – Composition en % massique			
	FNCNT14/6.1	FNCNT14/5.0	FCNT14/6.0	FCNT14/6.1
NT14	45	35	45	45
TEGDMA	25	53		25
PEGDMA		12		
UREDMA			25	
BisGMA ethoxylé				
ButylMA	30		30	30
Charges Cem-Bridge <sup>a</sup>			60	60
CQ <sup>b</sup>				
DABE <sup>b</sup>				
Irg 819 <sup>b</sup>		1	1	1
$G'_{\lambda_1}$ (Pa)	$4,5 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^9$	$0,75 \cdot 10^{10}$	$1,09 \cdot 10^{10}$
$G'_{\lambda_2}$ (Pa)	-	$3,4 \cdot 10^9$	$0,75 \cdot 10^{10}$	$0,9 \cdot 10^{10}$
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	-	110°C	125°C	125°C
Tendance Observée	essai non réalisé	↓	Croisement ↑ (> 27°C)	Croisement ↑ (> 35°C)

Tableau (5-5) : Compositions des formulations basées sur NT14

<sup>a</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine (résine liquide + charge)<sup>b</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine liquide**5.1.1.h. Formulations à base de HYPT0-2ech1 :**

Composé	Formulation – Composition en % massique			
	FNCHYPT0-2ech1/4.0	FCHYPT0-2ech1/4.0	FNCHYPT0-2ech1/6.0	FCHYPT0-2ech1/6.0
HYPT0-2ech1	35	35	35	35
TEGDMA	45	45	25	25
PEGDMA				
UREDMA				
BisGMA ethoxylé				
ButylMA	20	20	40	40
Charges Cem-Bridge <sup>a</sup>		60		60
CQ <sup>b</sup>	0,25	0,25		
DABE <sup>b</sup>	0,25	0,25		
Irg 819 <sup>b</sup>			1	1
$G'_{\lambda_1}$ (Pa)	$1,6 \cdot 10^{10}$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$7,5 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^{10}$
$G'_{\lambda_2}$ (Pa)	$2 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	$5,7 \cdot 10^9$	$1,15 \cdot 10^{10}$
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	105°C	170°C	90°C	130°C
Tendance Observée	Croisement ↑ (>0°C)	↑	↓	↓

Composé	Formulation – Composition en % massique		
	FCHYPT0-2ech1/5.0	FNCHYPT0-2ech1/5.1	FCHYPT0-2ech1/5.1
HYPT0-2ech1	25,71	25,71	25,71
TZ23A	14,28	14,28	14,28
TEGDMA	40	20	20
PEGDMA			
UREDMA			
BisGMA éthoxylé			
ButylMA	20	40	40
Charges Cem-Bridge*	60		60
CQ	0,25		
DABE	0,25		
Irg 819		1	1
$G'_{\lambda_1}$ (Pa)	$8,8 \cdot 10^9$	$1,75 \cdot 10^{10}$	$1,42 \cdot 10^{10}$
$G'_{\lambda_2}$ (Pa)	$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$7,8 \cdot 10^9$
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	175°C	115°C	> 250°C
Tendance Observée	↑	↓	↓

Tableau (5-6) : Compositions des formulations basées sur HYPT0-2ech1

<sup>a</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine (résine liquide + charge)

<sup>b</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine liquide

### 5.1.1.i. Formulations à base de HYPT0-2ech2 :

Composé	Formulation – Composition en % massique		
	FCHYPT0-2ech2/5.2	FCHYPT0-2ech2/6.1	FCHYPT0-2ech2/7.0
Hypt0-2ech2	19.3	26.6	13
TZ23a	20		
NT14			26
TEGDMA	15,8	24,33	17,4
PEGDMA			
UREDMA			
BisGMA ethoxylé			
ButylMA	44,2	48,6	43,6
Charges Cem-Bridge*	60	60	45
CQ			
DABE			
Irg 819	1	1	1
$G'(\lambda_1)$ (Pa)	-	-	
$G'(\lambda_2)$ (Pa)	-	-	-
Temp Rupture ( $\lambda_2$ )	-	-	-
Tendance Observée	-	-	-

Tableau (5-7) : Compositions des formulations basées sur HYPT0-2ech2

<sup>a</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine (résine liquide + charge)

<sup>b</sup> % donné par rapport à la masse totale de la résine liquide

## 5.2. Systèmes photoclivables de type monomères :

### 5.2.1. Monomères aryltriazéniques :

Le photodurcissement de la majorité des résines liquides à base de monomères aryltriazéniques a pu être réalisé en employant le couple camphorquinone/DABE comme photoamorceur. Seules certaines formulations à base de TZ33a ont généré des matériaux réticulés de densité de réticulation vraisemblablement plus faibles que les autres monomères aryltriazéniques ( $G' \sim 5 \cdot 10^9$  Pa). Cette dureté plus faible peut s'expliquer par une plus grande opacité par rapport aux autres formulations. Nous supposons que la solubilité de ce monomère n'est pas optimale suivant le mélange de comonomères.

#### ○ Comparaison de $G'_{\lambda 1}$ et $G'_{\lambda 2}$ pour $F_w$ (monomère aryltriazénique) = 35%

Une première série de formulations a été préparée avec  $F_w$  (monomère aryltriazénique) = 35%. Nous avons observé auparavant que des pourcentages inférieurs ( $\sim 15\%$ ) conduisent à des changements peu significatifs des modules avant et après irradiation à  $\lambda_2$ . La formulation 3.0 peut être considérée comme proche d'une formulation dentaire en considérant que le monomère triazénique est un agent de réticulation que nous substituons partiellement au BisGMA traditionnel des formulations dentaires. Les autres formulations ont été composées de manière à apporter une composante « flexible » dans le matériau par l'emploi par exemple d'un poly(éthylène glycol) diméthacrylate ( $M_n \sim 875$  g/mol) dont les longues chaînes vont réduire la densité de réticulation du matériau ou encore d'un uréthane diméthacrylate aliphatique capable de donner une forte cohésion au matériau par l'existence de fortes liaisons hydrogène et de préserver une certaine élasticité en raison de la nature aliphatique des chaînes. Nous avons également employé du méthacrylate de butyle pour créer des segments plus longs entre les nœuds de réticulation et favoriser un meilleur taux de conversion globale de la formulation en raison de sa  $T_g$  faible ( $20^\circ\text{C}$ )

Les résultats partiels obtenus n'ont pas permis de montrer une influence claire des différents types de matrices dues aux comonomères sur l'évolution des modules après que le matériau eut été irradié à  $\lambda_2$ , lorsque le pourcentage massique en monomère triazénique est de 35%. Dans la plupart des cas, les modules de conservation augmentent après irradiation et  $G'_{\lambda 2} > G'_{\lambda 1}$  sur toute la plage de température analysée ou  $G'_{\lambda 2} < G'_{\lambda 1}$  aux basses températures avant de croiser  $G'_{\lambda 1}$ , le plus souvent avant  $25^\circ\text{C}$ . Le croisement est principalement observé pour TZ33a et pour les autres, TZ13a, TZ23a, TZ23b, les différences structurales entre ces monomères n'ont pas non plus d'influence sur le principal phénomène se produisant (post-photodurcissement). La formulation FNCTZ13b est la seule testée pour laquelle  $G'_{\lambda 2} < G'_{\lambda 1}$

sur toute la plage de température mais les courbes sont confondues au-delà de 50°C et cette observation n'est plus vraie lorsque la même formulation est chargée à 60%.

Cette élévation du module est la traduction d'une augmentation de la dureté après photodégradation, c'est-à-dire d'une évolution contraire à celle que nous souhaitons. Le caractère vitreux de ces matériaux est donc amplifié ce qui suggère une mobilité davantage encore réduite après photodégradation. Pour tous les matériaux, un fort brunissement se produit dans les couches irradiées et un dégagement gazeux se produit pendant l'irradiation ( $\lambda_2$ ).

○ *Comparaison de  $G'_{\lambda 1}$  et  $G'_{\lambda 2}$  pour  $F_w$  (monomère aryltriazénique) > 35%*

L'influence de concentrations plus grandes en monomères aryltriazéniques a été étudiée avec plusieurs formulations de TZ23a (respectivement FNCTZ23a/5.1/5.2/6.0 et FCTZ23a/8.0) et les résultats montrent de nouveau un croisement des courbes  $G'_{\lambda 2}$  et  $G'_{\lambda 1}$  avec  $G'_{\lambda 2} > G'_{\lambda 1}$  pour  $T > \sim 25^\circ\text{C}$  à l'exception de la formulation 6.0 où  $G'_{\lambda 2} < G'_{\lambda 1}$  sur toute la gamme de température analysée. Pour la formulation FCTZ23a/8.0, exclusivement à base de TZ23a, une élévation notable de  $G'$  est également observée.

La comparaison des formulations FNCTZ23a/5.1 et 6.0 contenant des proportions massiques de TZ23a voisines (respectivement 40% et 45%) donne un des rares exemples où une influence de la nature de la matrice générée par les comonomères sur la photodégradation des matériaux réticulés est observée. Les matrices créées par le mélange des comonomères sont dans les deux cas très riches en méthacrylate de butyle (ButylMA) et la différence majeure tient à la substitution du TEGDMA dans FNCTZ23a/5.1 par l'UREDMA dans FNCTZ23a/6.0. Cependant, en dépit d'un excès de 10% de méthacrylate de butyle dans FNCTZ23a/5.1, la valeur de  $G'$  (à température ambiante) de la résine réticulée à partir de cette formulation est sensiblement supérieure à celle de  $G'$  à partir de FNCTZ23a/6.0 et le comportement des 2 matériaux est aussi sensiblement différent après photodégradation.

Si la présence ou l'absence du comonomère UREDMA est responsable de cette influence, la formulation FNCTZ13b/9.0, qui contient 60% TZ13b (monomère aryltriazénique uréthane diméthacrylate), ne donne pas de diminution de  $G'$  contrairement à l'équivalente FNCTZ13b/2.0 ; mais une modification importante entre les formulations FNCTZ13b/2.0 et 9.0 pourrait expliquer, au moins partiellement, que la formulation FNCTZ13b/9.0 ne confirme pas la tendance observée pour FNCTZ13b/2.0. En effet, le photoamorceur employé dans les 2 cas n'est pas le même car le renforcement de la concentration de TZ13b dans FNCTZ13b/9.0 génère une coloration importante de la résine qui empêche une photopolymérisation efficace

et rapide avec la camphorquinone. Le BAPO a donc été substitué au système utilisé et nous avons rappelé que le BAPO peut conduire à la génération de 4 radicaux amorceurs (cf chapitre 4). Lorsque la résine est photoréticulée à  $\lambda_1$ , la décomposition principale du BAPO est le clivage en  $\alpha$  conduisant aux radicaux phosphonyles et benzoyles. La photodécomposition ultérieure nécessite des radiations de plus grandes énergies telles que celles utilisées pour photodégrader à  $\lambda_2$  (320-480 nm) le matériau. Il est donc tout à fait possible que l'irradiation à  $\lambda_2$  suscite une post-réticulation par fragmentation des photoproduits primaires du BAPO. Ceci rendrait compte en partie de l'évolution constatée (en IR, on observe une faible diminution des insaturations résiduelle après photodégradation).

### ○ *Interprétation*

Ces résultats concordent pour montrer que le comportement des monomères triazéniques est très différent dans nos matrices réticulées par rapport à celui en solution. Diverses techniques d'analyses spectroscopiques (RMN du solide, Raman, IR) ont été essayées pour comprendre les raisons de ce durcissement mais aucune n'a apporté d'information claire. Des éléments comme le dégagement gazeux observé semble être une évidence que l'irradiation provoque la photodécomposition des triazènes. Cependant, nous avons travaillé avec une lampe Mercure-Xénon dont les caractéristiques sont très différentes des lasers excimères pulsés employés par Nuyken et Lippert<sup>20,21</sup> pour la photoablation laser de poly(aryltriazène)s et nous devons mettre en relation les conditions opératoires avec le mécanisme de décomposition des triazènes (cf chapitre 1). La photodécomposition des aryltriazènes conduit après élimination d'une molécule d'azote à deux radicaux très réactifs. Le mécanisme d'ablation photosensibilisée entraîne une fragmentation importante des triazènes avec pour conséquence non seulement une élimination quantitative de N<sub>2</sub> dans la zone d'ablation mais également l'élimination d'autres fragments volatilisés. Dans ces conditions, la probabilité de recombinaison de radicaux est faible.

Dans notre cas, la décomposition se produit au sein d'une matrice vitreuse très rigide ( $G' \sim 10^{10}$  Pa) et de manière progressive relativement à la pénétration de la lumière dans le matériau d'épaisseur environ 1,5 mm. Lorsqu'une unité triazène est décomposée, l'environnement immédiat de cette unité est dense et constitué de chaînes jointes par de multiples ponts covalents ainsi que d'insaturations résiduelles. La diffusion des espèces dans les systèmes réticulés, étudiée par Decker *et al.*<sup>23</sup> ainsi que Sundberg *et al.*<sup>24</sup> est fortement réduite. C'est d'ailleurs cette raison qui explique que les réactions de terminaison dans les réactions de réticulation réalisées dans les matériaux figés sont principalement dues à un mécanisme d'occlusion des macroradicaux. La mobilité des radicaux phényle et amino est très faible et les probabilités de recombinaison sont très élevées. Cette hypothèse est illustrée par le schéma

(5-3). C'est bien la rigidité des matériaux qui est en cause puisque la formulation FCTZ23a/8.0, composée exclusivement de monomères TZ23a, est aussi « mauvaise » que les autres. Certains exemples semblent montrer que la présence de groupes uréthane dans les formulations limite le phénomène de photodurcissement mais le nombre d'exemples n'est pas suffisant pour conclure sur ce point. On notera également que Nuyken et Lippert ont observé, au cours d'expériences de photoablation d'un poly(éteraryltriazène) linéaire, sous la forme d'un film de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, qu'une légère augmentation de la bande d'absorption du polymère à 196 nm (correspondant principalement aux transitions électroniques dans les structures aromatiques) est observée lorsque la photoablation (faibles fluences  $< 400 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est réalisée avec une lampe excimère XeCl et non plus un laser excimère XeCl 308 nm). Ils ont attribué cette augmentation à des réactions de recombinaisons, engendrant une réticulation du polymère linéaire, compétitive aux fragmentations des chaînes après libération d'une molécule de  $\text{N}_2$ .

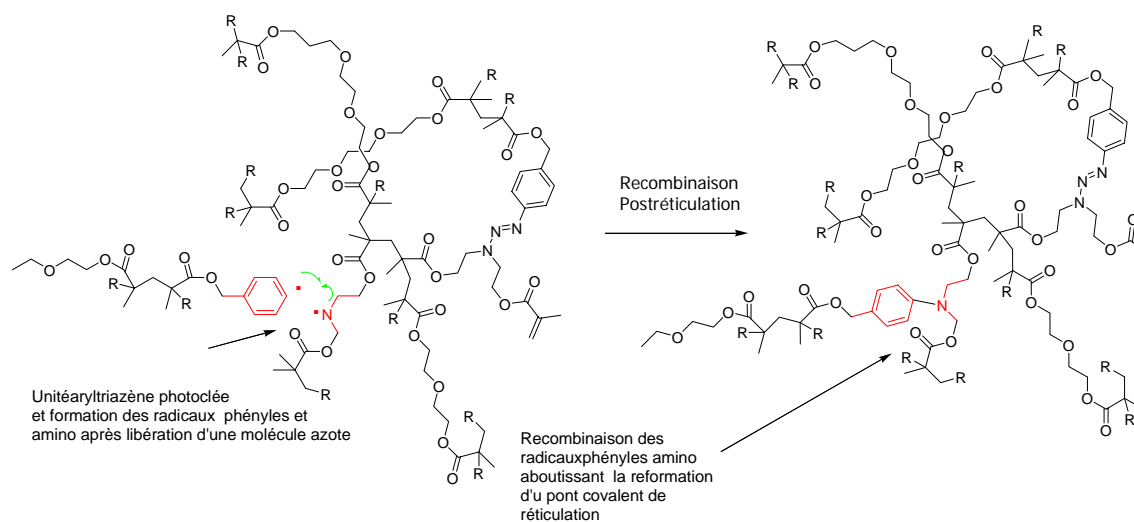


Schéma (5-3) : Phénomène de recombinaison supposé des radicaux phényles et amino après photoclivage d'une unité aryltriazène

Le devenir des radicaux phényle et amino peut aussi dépendre de la mobilité de segments porteurs d'insaturations méthacryliques résiduelles après la photoréticulation. Si ces segments se trouvent à proximité d'une liaison triazène clivée, les radicaux peuvent s'additionner sur les insaturations et conduisent soit à une stagnation du degré de réticulation soit à une augmentation de ce dernier. Il est difficile de trancher si la réalisation d'un tel événement entraîne réellement une augmentation de la dureté ou pas, car le remplacement d'un pont de réticulation par un autre n'entraînera une augmentation de la dureté que si la formation du nouveau pont, par addition sur une insaturation résiduelle, s'accompagne de la contraction locale de l'assemblage des chaînes avec modification de la géométrie.

Cependant, la comparaison des comportements des matériaux réticulés avant photodégradation et après reste complexe et est sans doute la superposition de plusieurs phénomènes simultanés pendant la photodégradation. En particulier, les cas pour lesquels  $G'_{\lambda_2}$  croise et repasse au-dessus de  $G'_{\lambda_1}$ , à partir d'une certaine température, montrent probablement, qu'une partie des liaisons aryltriaziène photoclivées dans la matrice ne donne pas lieu à des recombinaisons. En effet, la diminution modeste de  $G'$  aux basses températures est le signe que les interactions entre les chaînes sont diminuées (si des liaisons covalentes ont été photorompues sous irradiation à  $\lambda_2$  sans recombinaison ultérieure, des interactions covalentes sont remplacées par d'autres types d'interactions plus faibles). Mais la photorupture effective de liaisons covalentes dans ces systèmes se produit statistiquement en nombre insuffisant pour contrebalancer les recombinaisons qui ont pu se produire en d'autres points du réseau.

Sous toute réserve, la pente moins élevée de la courbe  $G'(T)$ , observée dans les systèmes où soit  $G'_{\lambda_2}$  croise  $G'_{\lambda_1}$  soit  $G'_{\lambda_2} < G'_{\lambda_1}$  après photodégradation, pourrait être la conséquence d'un réseau où les interactions entre chaînes sont faiblement diminuées en certains points du réseau et où la mobilité des chaînes (caractère visqueux) est diminuée dans les autres points du réseau par la recombinaison des photoproduits (accompagnée dans ce cas d'une contraction locale de la géométrie) avec pour conséquence une courbe  $G'(T)$  moins pentue aux basses température.

D'autre part, notre perception des phénomènes n'est que partielle car nous avons analysé les matériaux non-photodégradés sur une plage de température restreinte afin de ne pas provoquer une dégradation thermique prématurée. La diminution du module  $G'$  des matériaux réticulés non photodégradés avec la température (-15°C/75°C) traduit la diminution des interactions entre chaînes dans l'état vitreux que l'on observe aussi pour des matériaux réticulés conventionnels (la courbe  $G'$  pour un composite commercial de formule BisGMA, TEGDMA, charges de verre à 60% massique de la résine totale est reporté en Annexes). Cependant, cette diminution ne fait pas apparaître de transition dans le matériau. C'est également le cas pour les matériaux photodégradés mais avec un nouveau comportement  $G'(T)$  reflétant la modification de la structure du réseau.

Deux autres éléments sont susceptibles d'interférer avec les autres. En effet, nous n'avons pas jusqu'ici mentionné de phénomène ou mécanisme thermique. Il s'agit là d'un aspect expérimental qu'il a été impossible de maîtriser mais il est certain que la photodégradation à  $\lambda_2$  des matériaux réticulés engendre des réactions photochimiques exothermiques. La température de travail à laquelle la photodégradation procède n'est donc pas, à tout moment,



la température ambiante. Les conséquences de cette élévation de température sont intimement liées à la température de transition vitreuse du matériau réticulé. Celle-ci est vraisemblablement élevée, du moins pour les matériaux photoréticulés dont la valeur de  $G'$  est au moins supérieure à  $10^{10}$  Pa. Une contribution thermique qui, au contraire, créerait des zones de mobilités dans le matériau n'est pas exclue et pourrait favoriser, par exemple, la mobilité des brins porteurs d'insaturations méthacryliques résiduelles.

Parmi ces insaturations résiduelles, il en existe une classe distincte, présente spécifiquement dans les résines chargées. Nous n'avons pas une connaissance précise de la composition des charges dans nos formulations chargées. Celles-ci sont issues d'un composite commercial dont la composition exacte est protégée. Mais les principales charges dans un composite dentaire sont des charges siliceuses traitées en surface. Ce traitement les rend hydrophobes, et très souvent le 3-(méthacryloyloxy)triméthoxysilane est condensé à la surface de sorte que les particules de silices sont elles-mêmes fonctionnalisées par des groupes méthacrylate et participent donc à la réaction de polymérisation. Ces charges sont typiquement de charges du type Aerosil® R7200, R711 (Degussa AG). Lors de la photodégradation, la modification de la structure intime du matériau qui est établie, dans un certain nombre de cas par le croisement de  $G'_{\lambda 1}$  et  $G'_{\lambda 2}$ , pourrait également être liée à la réaction d'insaturations résiduelles sur la surface périphérique des charges siliceuses avec des radicaux fortement réactifs tels que les radicaux phényles ou amino. On imagine facilement que de telles réactions engendreraient une contraction du matériau.

Il est impossible de définir une valeur seuil pour la proportion optimale en monomères photoclivables aryltriazéniques dans les résines. Nous n'avons qu'une seule formulation (FNCTZ23a/6.0) dont le comportement, s'il diffère de celui des autres formulations et va dans le sens recherché, n'est toujours pas satisfaisant. De plus, du point de vue de l'application visée, il ne serait pas envisageable de proposer une formulation avec une proportion massique en monomères photoclivables aussi importante (coloration, mauvais photovieillissement, coût...). Les monomères aryltriazéniques ne permettent pas, à eux seuls, de contrôler la photodéréticulation des résines type adhésif photopolymérisable.

### **5.2.2. Monomères 2-nitrobenzyliques :**

Le seul produit de type monomère 2-nitrobenzylique que nous ayons pu mettre en œuvre dans des formulations photopolymérisables est le composé NT14. Leur étude a été menée après les formulations à base de monomères aryltriazéniques et les formulations type 3.0 n'ont pas été réalisées. Nous avons cherché à mettre en évidence le phénomène de photodéréticulation. C'est pourquoi nous avons analysé peu de formulations contenant 35% de NT14 et davantage

à 45% en masse. Comme indiqué dans le précédent chapitre, l'usage du système d'amorçage camphorquinone/ DABE ne permet pas de polymérisation effective. Des formulations ont été polymérisées par voie thermique à 140°C en présence d'AIBN comme amorceur radicalaire thermique, puis le BAPO (Irg 819) a été systématiquement utilisé en place de la camphorquinone.

○ **Comparaison de  $G'_{\lambda 1}$  et  $G'_{\lambda 2}$  pour  $F_w(NT14) = 35\%$  :**

D'une manière générale, ces formulations se démarquent de leurs homologues « aryltriazéniques » en ce qu'aucune des formulations non chargées ne subit un photodurcissement après l'irradiation à  $\lambda_2$ . La tendance générale est inverse, même fortement inversée dans le cas de la formulation FNCNT14/2.1 puisqu'à 25°C,  $G'_{\lambda 2} \sim G'_{\lambda 1}/3,5$  et  $G'_{\lambda 2} \sim G'_{\lambda 1}/5$  à -15°C. La polymérisation de cette formulation a été réalisée par voie thermique. Ce sont les diminutions de  $G'$  les plus importantes observées. Curieusement, la formulation FNCNT14/1.0 ne donne pas de résultats semblables alors que sa composition comporte notamment du PEGDMA tandis que celle de la formulation 2.1 comporte dans sa composition les comonomères BisGMA éthoxylé et UREDMA dont on pourrait attendre plus de « résistance ». En revanche, on a de nouveau  $G'_{\lambda 2} > G'_{\lambda 1}$  lorsque la formulation FNCNT14/1.0 est chargée (FCNT14/1.0). Les courbes obtenues pour FNCNT14/2.1 sont représentées en figure (5-2).

○ **Comparaison de  $G'_{\lambda 1}$  et  $G'_{\lambda 2}$  pour  $F_w(NT14) > 35\%$  :**

Les observations sont semblables à celles des formulations où  $F_w(NT14) = 35\%$  mais la diminution de  $G'$  observée après irradiation à  $\lambda_2$  est légèrement plus prononcée, par exemple dans le cas de FNCNT14/6.0. C'est en outre une formulation à base de UREDMA. L'observation générale pour les formulations chargées est identique à savoir que l'on observe  $G'_{\lambda 2} < G'_{\lambda 1}$  aux basses températures puis les courbes se croisent et  $G'_{\lambda 2} > G'_{\lambda 1}$  (autour de la température ambiante). Les courbes  $G'_{\lambda 1}$  et  $G'_{\lambda 2}$  obtenues pour FNCNT14/6.0 sont représentées en figure (5-3) celles obtenus pour FCNT14/6.0 en figure (5-3).

Nous terminerons ce point en précisant que, pour toutes les formulations non chargées avec  $F_w(NT14) > 35\%$ , les matrices des matériaux photodégradés à  $\lambda_2$  présentent des fractures en surface et internes notables et visibles à l'œil.

○ **Interprétation :**

Pour les formulations non chargées, les résultats sont certes meilleurs que ceux obtenus avec les monomères aryltriazéniques mais restent en deçà des attentes puisque  $G'$  diminue d'un facteur 1,2 environ pour les formulations photopolymérisées. Cette variation demeure trop modeste pour promouvoir la dégradation suffisante d'un adhésif. Un fait *a priori* surprenant est que le résultat est nettement amélioré, y compris pour un pourcentage massique de 35% lorsque la polymérisation est thermique. Cette observation trouve peut-être une explication commune avec le croisement des courbes dans les systèmes chargés.

En effet, le photoamorceur est le BAPO et pour les mêmes raisons que nous avons évoquées précédemment dans le cas des monomères aryltriazéniques, il est possible que, pour les formulations à base de BAPO, une post-réticulation compétitive se produise simultanément à la photodéréticulation du matériau, laquelle se traduit par le photoréarrangement du groupe 2-nitrobenzyle  $\alpha$ -méthylé. La diminution attendue de  $G'$  est alors modeste. En revanche, lorsque l'amorceur est l'AIBN, celui-ci ne réagit pas à ces longueurs d'onde et la photodéréticulation est le principal événement photochimique avec photocoupures de chaînes principales du réseau polymère. A cela se rajoute, pour les formulations chargées, une diffusion de lumière par les particules de charges avec pour conséquence une diminution du rendement quantique de photodissociation.

Pour confirmer cette interprétation, la proportion en photoamorceur doit être étudiée ce que nous n'avons pas fait faute de temps dans le contexte de la rédaction d'un second brevet sous priorité interne.

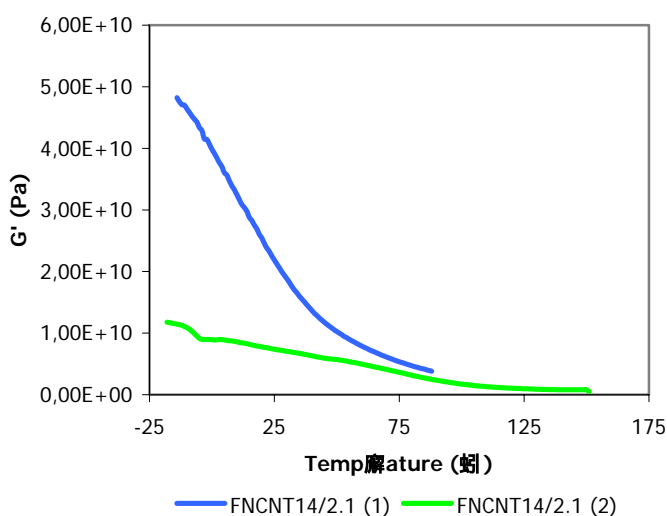


Fig (5-2) : Evolution du Module de Conservation  $G'$  en fonction de la température pour la formulation FNCNT14/2.1 après réticulation (1) et après photodégradation (2)

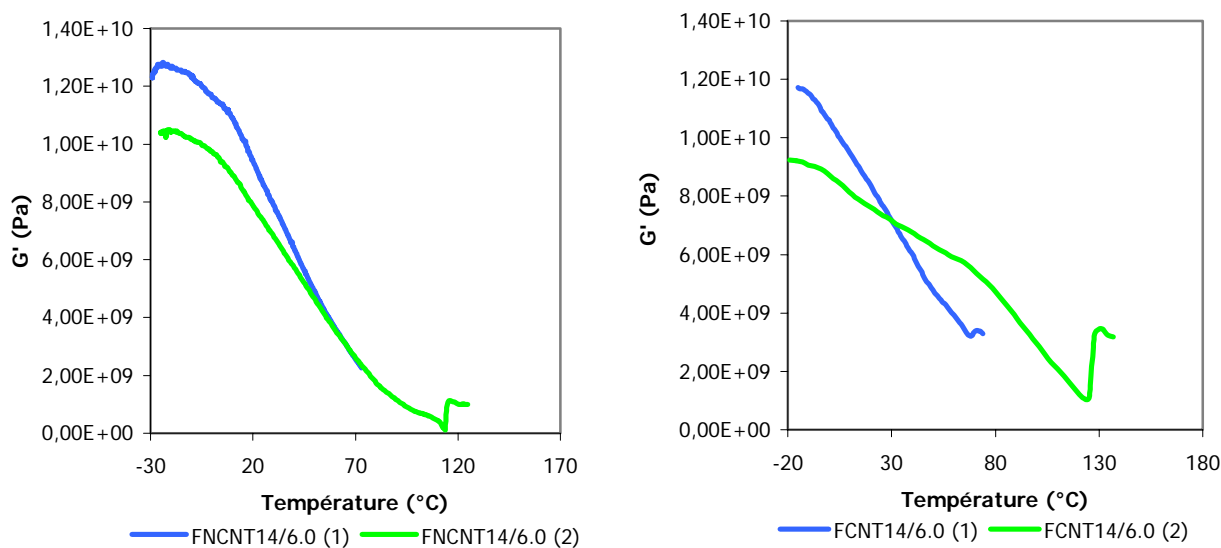


Fig (5-3) : Evolution du Module de Conservation  $G'$  en fonction de la température pour les formulations FNCNT14/6.0 après réticulation (1) et après photodégradation (2) (figure de gauche) et FCNT14/6.0 après réticulation (1) et après photodégradation (2) (figure de droite)

La lecture des courbes de  $G'_{\lambda_1}$  et  $G'_{\lambda_2}$  enregistrées pour FNCNT14/6.0 nous montre aussi que le matériau photoréticulé lui-même présente une variation de  $G'$  en fonction de la température qui est plus importante que dans d'autres formulations. La raison en est probablement la composition de la formulation si bien que le matériau réticulé lui-même pourrait présenter une faible transition vitreuse autour de 70°C (d'autres analyses thermiques permettraient de corroborer cette hypothèse). Le but que nous recherchons est que, s'il le matériau photoréticulé présente une telle transition après photodégradation, nous souhaitons voir une transition beaucoup plus prononcée et vers des températures plus proches de la température ambiante ce qui n'est pas le cas ici. Seule une diminution de la valeur du module élastique  $G'$  est enregistrée.

### 5.2.3. Approche monomère de la photodéréticulation :

Les monomères photoclivables aryltriazéniques se caractérisent donc par un comportement très différent en matrice solide de celui des monomères de type 2-nitrobenzylique (cf 5.5). Cette étude comparative met en évidence que le mécanisme de photodéréticulation est fondamental pour obtenir une diminution probante de la densité de réticulation du matériau. Pour les triazènes, si la libération d'azote est une force motrice de la décomposition, le mécanisme de coupure homolytique aboutit à la formation de radicaux fortement réactifs dont

la probabilité de recombinaison dans une matrice rigide est élevée. Au contraire, le mécanisme de photocoupure des 2-nitrobenzyles est un réarrangement intramoléculaire photoinduit qui aboutit à la libération de deux entités moléculaires et c'est une des forces motrices de la réaction. L'étude UV en solution a confirmé que les photoproduits issus du photoréarrangement ne sont pas stables mais les réactions chimiques secondaires supposent aussi une certaine mobilité des chaînes et dans une matrice initialement rigide devenant plus « caoutchoutique » sous irradiation ( $\lambda_2$ ) ces réactions sont sans doute limitées. Le monomère NT14 semble cependant beaucoup moins réactif en matrice solide qu'en solution. La chute du rendement quantique est attendue pour tous les systèmes en phase solide mais dans le cas de NT14 une contrainte supplémentaire peut en expliquer la diminution. Le photoréarrangement du groupe 2-nitrobenzylique en nitroso-cétone impose la meilleure liberté conformationnelle possible et cette dernière est limitée en matrice solide. C'est pourquoi des variantes structurales du groupe 2-nitrobenzyliques sont à envisager.

En particulier, c'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés de près à l'unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène car la présence de deux groupes nitro en ortho d'un groupe benzyle permet d'envisager raisonnablement une photosensibilité forte en matrice solide. Malheureusement, nous n'avons à ce jour pas trouvé de systèmes d'amorçage qui permette de préparer un composite par voie cationique à base du monomère diépoxyde NT52. Cette étude présenterait pourtant un caractère fondamental et apporterait des conclusions plus assises pour juger l'approche « monomère ».

En outre, le défaut du mécanisme de photocoupure des unités aryltriazène en matrice solide nous a conduit à envisager une stratégie parallèle pour promouvoir la photodéréticulation de résines composites dentaires. Nous allons présenter ici les premiers résultats obtenus avec des formulations photopolymérisables incluant de nouveaux prépolymères poly(ester-aryltriazène)s  $\omega$ -méthacrylate à structure hyper-ramifiée.

### 5.3. Systèmes photoclivables hyper-ramifiés :

- *Formulations comportant un prépolymère hyper-ramifié poly(ester-aryltriazène)  $\omega$ -méthacrylate de type HYPT0-2ech1 / HYPT0-2ech2 :*

Nous n'avons été en mesure de ne préparer que des formulations à base de HYPT0-2ech1. Nous préciserons les difficultés rencontrées avec HYPT0-2ech2 par la suite.

Au regard des résultats médiocres de la quasi-totalité des monomères aryltriazéniques vis-à-vis de notre objectif, nous avons favorisé des formulations où la proportion de monométhacrylates tel que ButylMA est importante (40%).

Les raisons en sont :

- i) Un apport de flexibilité au matériau de manière à amplifier le phénomène de ramollissement si des coupures de chaînes sont réalisées sous irradiation à  $\lambda_2$ .
- ii) Un rééquilibrage de la valence moyenne de la formulation car l'introduction de ces prépolymères dont la fonctionnalité moyenne est au moins  $> 5$  (d'après les estimations « approximatives » des masses de HYPT0-2ech1) entraîne une augmentation de la valence moyenne de la résine. Ces prépolymères sont donc supposés très réactifs<sup>28,29</sup> et vont conduire à une vitrification rapide du milieu ainsi qu'à une augmentation de la dureté du matériau d'autant plus grande si les comonomères mélangés avec le prépolymère HYPT0-2ech1 donnent eux-mêmes des polymères rigides ou à forte densité de réticulation.

o *Comportement après photoréticulation :*

Toutes les formulations produisent des matériaux réticulés dont les modules de conservation sont supérieurs à  $1.10^{10}$  Pa (à 25°C) (sauf dans les cas FCHYPT0-2ech1/5.0 et FNCHYPT0-2ech1/6.0), la présence importante de ButylMA n'entraîne donc pas un affaiblissement trop prononcé du matériau, une part importante de la rigidité du matériau est apportée conjointement par le comonomère (TEGDMA) et HYPT0-2ech1. Ce dernier engage plusieurs de ses extrémités réactives dans les chaînes du réseau (cf Tableau (5-6) et fig (5-4 et 5-5)). Les valeurs plus faibles pour FCHYPT0-2ech1/5.0 et FNCHYPT0-2ech1/6.0 peuvent être expliquées par une réaction de photoréticulation stoppée à un taux d'insaturations vinyliques résiduelles plus important que dans les autres formulations.

A l'exception de FNCHYPT0-2ech1/4.0 et des formulations FCHYPT0-2ech1/4.0 et 5.0, les autres résines photoréticulées (chargées ou non) sont caractérisées par une décroissance progressive des modules  $G'$  en fonction de la température dès -15°C, cela s'expliquant probablement par la présence à hauteur de 40% ButylMA dans ces formulations alors que dans celles où il est présent à hauteur de 20%, sans présence d'autres monomères photosensibles, les résultats font défaut.

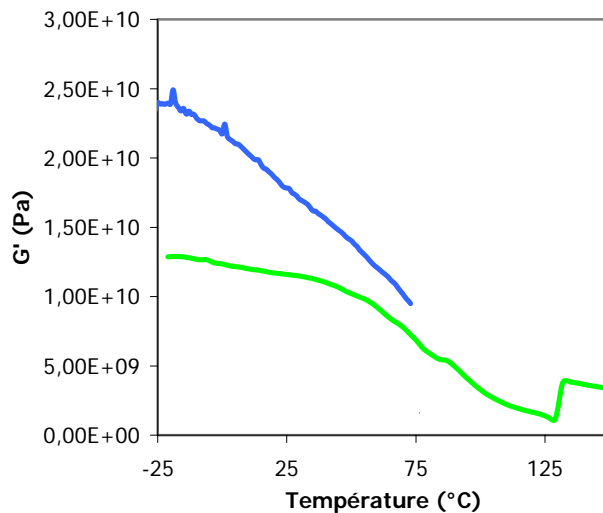
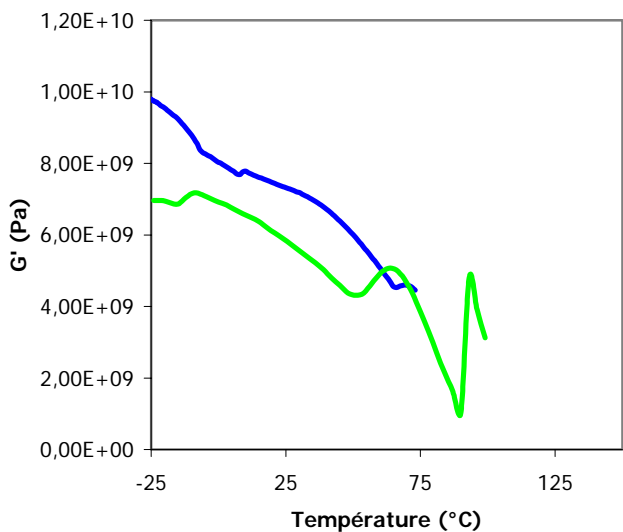
On notera enfin que le photoamorceur utilisé pour photoréticuler les résines est le BAPO (Irg 819), la teinte brunie de nos résines nous ayant fait préférer ce photoamorceur à la camphorquinone.

○ *Comportement après photodégradation :*

Le nombre de formulations à base de HYPT0-2ech1 testées n'est pas suffisant pour autoriser des conclusions définitives. Si l'on compare avec les précédentes formules basées sur des monomères aryltriazéniques, en particulier les formulations non chargées FNCTZ23a/5.1 et 5.2, les nouvelles formulations à base d'un prépolymère photosensible poly(ester-aryltriazène)  $\omega$ -méthacrylate (à l'exception de FNCHYPT0-2ech1/4.0 et FCHYPT0-2ech1/4.0 et 5.0) vont concrètement dans le sens d'un affaiblissement des propriétés mécaniques d'un adhésif photopolymérisable, c'est-à-dire une chute du module de conservation  $G'$  lorsque le matériau est irradié à  $\lambda_2$ . Il s'agit pourtant des résultats des premiers tests et d'autres étapes s'avèrent indispensables à franchir.

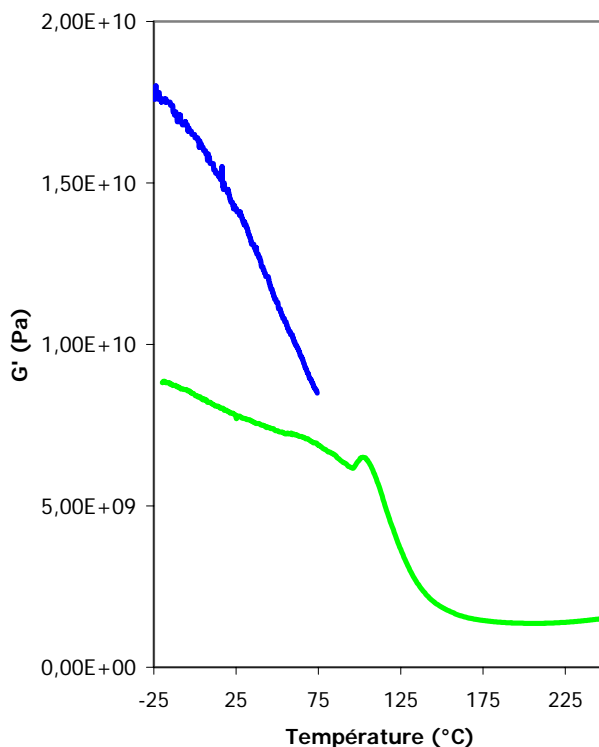
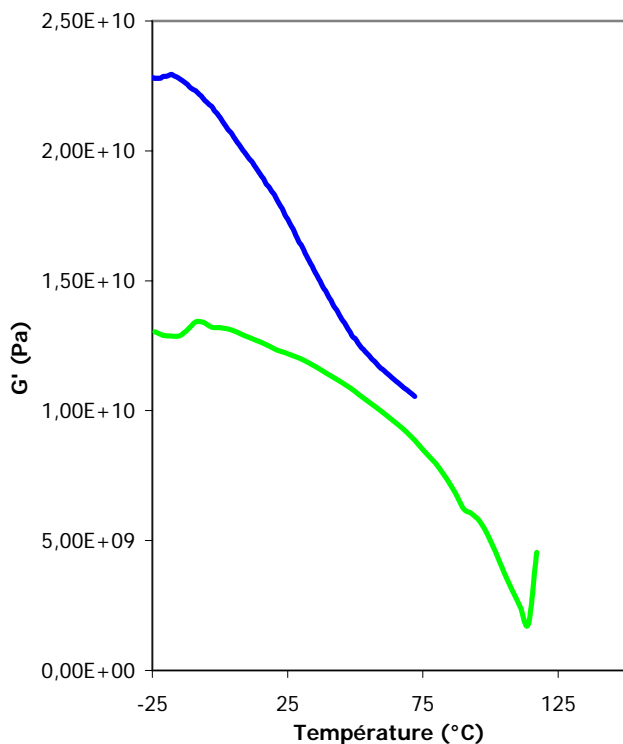
Pour les formulations FNCHYPT0-2ech1/5.1 et 6.0 et les formulations chargées équivalentes, les évolutions de  $G'$  (représentées dans les figures (5-4 et 5-5)) sont comparables : dans la gamme de température (-25°C à 25°C),  $G'$  est divisé par 2 en première approximation et la décroissance de  $G'$  s'accélère fortement dans la zone 75°C-100°C. Plus précisément, l'accélération intervient plus rapidement pour FCHYPT0-2ech1/6.0 ou FNCHYPT0-2ech1/5.1 (autour de 80°C) tandis qu'elle est retardée à 105°C pour FCHYPT0-2ech1/5.1 mais plus nette. Ces chutes correspondent quasiment à une décade.

L'évolution de  $\tan(\delta)$ , où  $\delta$  est le déphasage apparaissant lors de la sollicitation en contrainte sinusoïdale du matériau entre la contrainte et la déformation ( $\tan(\delta) = G''/G'$  avec  $G'$  module de conservation et  $G''$  module de perte qui renseigne sur l'énergie dissipée dans le matériau par les mouvements visqueux des chaînes) a été représentée en figure (5-6) pour FCHYPT0-2ech1/5.1 et 6.0. Les deux matériaux, issus de formulations différentes, montrent des comportements similaires avec une augmentation rapide de  $\tan(\delta)$  de 0 pour atteindre un maximum à 0,35 dans le cas de FCHYPT0-2ech1/6.0 et 0,3 dans le cas de FCHYPT0-2ech1/5.1 avec une diminution rapide après le maximum. Ces évolutions brutales suivant une courbe en cloche caractéristique d'un changement d'état du matériau d'un plateau vitreux à température ambiante à un plateau caoutchoutique avant la rupture du matériau photodégradé sous l'effet de la contrainte sinusoïdale imposée.



— FNCHYPT0-2ech1/6.0 (1) — FNCHYPT0-2ech1/6.0 (2) — FCHYPT0-2ech1/6.0 (1) — FCHYPT0-2ech1/6.0 (2)

Fig (5-4) : Evolution du Module de Conservation G' en fonction de la température pour les formulations FNCHYPT0-2ech1/6.0 après réticulation (1) et après photodégradation (2) (figure de gauche) et FCHYPT0-2ech1/6.0 après réticulation (1) et après photodégradation (2) (figure de droite)



— FNCHYPT0-2ech1/5.1 (1) — FNCHYPT0-2ech1/5.1 (2) — FCHYPT0-2ech1/5.1 (1) — FCHYPT0-2ech1/5.1 (2)

Fig (5-5) : Evolution du Module de Conservation G' en fonction de la température pour les formulations FNCHYPT0-2ech1/5.1 après réticulation (1) et après photodégradation (2) (figure de gauche) et FCHYPT0-2ech1/5.1 après réticulation (1) et après photodégradation (2) (figure de droite)



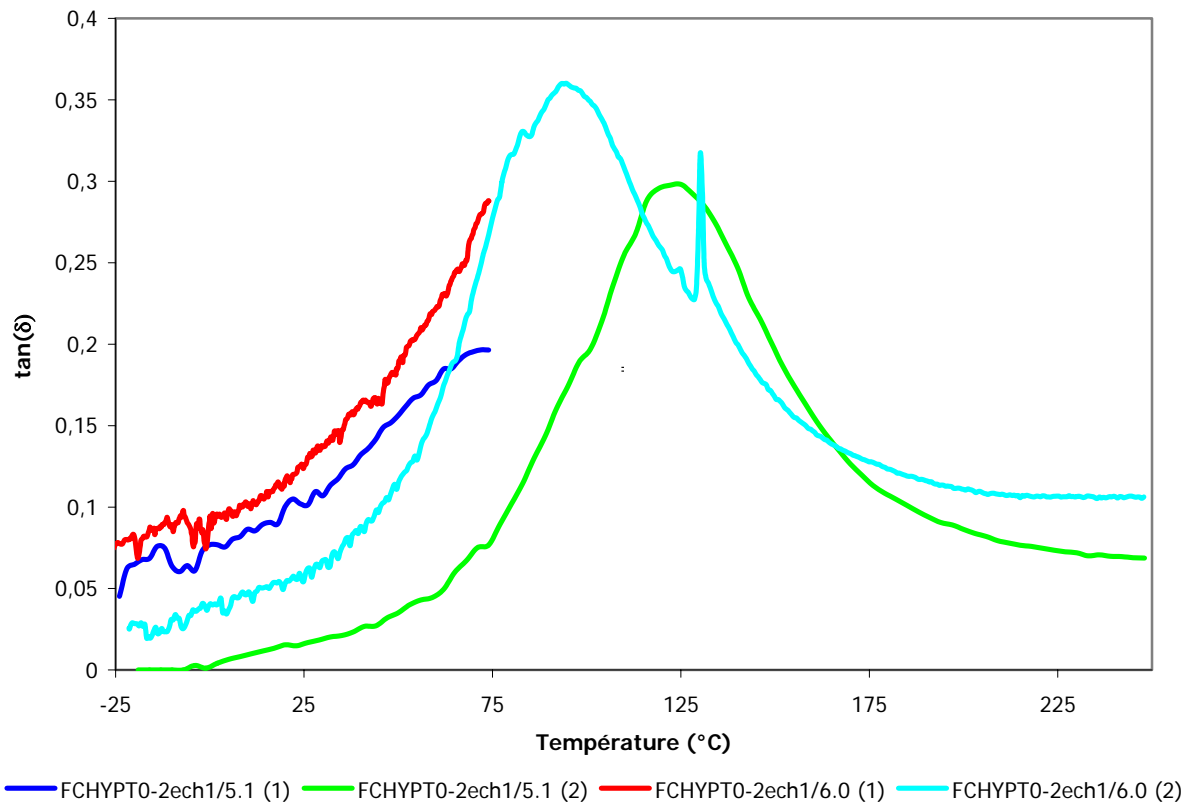


Fig (5-6) : Evolution de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température pour les formulations FCHYPT0-2ech1/5.1 après réticulation (1) et après photodégradation (2) et FCHYPT0-2ech1/6.0 après réticulation (1) et après photodégradation (2)

A titre de comparaison, nous avons reporté en Annexes les courbes  $G'(T)$  pour les formulations FNCHYPT0-2ech1/4.0 et FCHYPT0-2ech1/4.0 ainsi que 5.0 et l'évolution du  $G'(T)$  et de  $\tan(\delta)(T)$  d'un composite de restauration commercial (Kerr Revolution Formula 2, composite contenant 60% de charges de verre). Dans ce dernier, qui peut nous servir de référence, l'évolution de  $\tan(\delta)$  est progressive jusqu'à 150°C, comme dans nos formulations mais sans réelle transition vitreuse, du moins avant 150°C. Les valeurs de  $G'$  de ce composite sont, par ailleurs, proches de nos systèmes.

#### ○ *Interprétation :*

Comme nous l'avons précisé, nous restons prudents sur nos résultats dans la mesure où les quantités de produit disponibles ainsi que leur obtention tardive et délicate ont limité la possibilité d'approfondir nos investigations.

Cependant, il apparaît que la seconde stratégie choisie dans le cours de nos recherches a permis d'obtenir les résultats les plus probants à ce jour. Certes, nous avons dû formuler d'une manière particulière le prépolymère puisque le méthacrylate de butyle a été ajouté notablement dans la formulation mais les matériaux photodégradés montrent une diminution

sans ambiguïté de leur module  $G'$  à température ambiante. Nous avons proposé dans le paragraphe (5.2.1) de relier cela à l'existence de rupture de chaînes dans le matériau. Plus encore, les matériaux photodégradés ainsi obtenus sont les premiers à démontrer des transitions thermo-mécaniques franches comme en témoignent les courbes de  $\tan(\delta)$  représentées en figure (5-6). Nous mesurons donc une transition vitreuse autour de  $100^\circ\text{C}$ , preuve que nous avons augmenté la mobilité des chaînes dans le matériau par une probable diminution du degré de réticulation. Il est entendu que le cas idéal serait de voir apparaître cette transition vers des températures plus basses mais nous pouvons considérer ce résultat comme très encourageant.

Notre approche « prépolymères hyper-ramifiés » permet de contourner, au moins en partie, l'incompatibilité intrinsèque du mécanisme de photodécomposition des aryltriazènes dans une matrice solide que ce soit pour FCHYPT0-2ech1/6.0 ou FCHYPT0-2ech1/5.1. Nous pouvons proposer une explication en considérant que, dans une structure hyper-ramifiée type HYPT0-2ech1, plusieurs unités aryltriazènes sont reliées entre elles et l'absorption simultanée de photons incidents par plusieurs chromophores liés provoque des photoclivages à des instants « proches », crée localement de la mobilité pour les chaînes rompues et permet aux radicaux de diffuser dans le matériau plus facilement que pour une unité isolée en matrice solide. Dans ces conditions, la diffusion statistique des radicaux diminue les risques de recombinaison, des radicaux peroxydes pourraient être formés avec l'oxygène de l'air.

Si l'on regarde le détail des formulations, FCHYPT0-2ech1/5.1 et FCHYPT0-2ech1/6.0 se différencient en ce que les unités aryltriazènes sont intégrées dans le réseau par le prépolymère HYPT0-2ech1 et le monomère TZ23a (respectivement 25% et 15% massiques) dans la première alors que seul le prépolymère est utilisé dans la seconde. Ces essais ont été réalisés pour vérifier si les deux systèmes pouvaient être intégrés « distinctement » dans le réseau lors de la photoréticulation. En effet, l'idée de placer des prépolymères photosensibles à structure hyper-ramifiée est associée aux modèles théoriques qui décrivent le mécanisme de réticulation des milieux gélifiants. Des travaux ont été réalisés par D. Durand *et al.*<sup>30</sup> pour caractériser les phénomènes de relaxation dans la formation de gel polyuréthane autour de la transition sol-gel. Comme nous l'avons évoqué au début de ce chapitre et du chapitre 3, il est généralement admis que les gels sont formés d'abord par des gros agrégats fortement ramifiés auxquels viennent s'ajouter de plus petits agrégats à l'approche du point de gel.

Ces deux exemples reflètent deux types de situation distinctes. Avec FNCHYPT0-2ech1/6.0, nous plaçons dans le milieu des structures hyper-ramifiées (bien que leur caractérisation précise nous a posé problème) mélangés à des comonomères qui vont venir former des ponts entre les agrégats photosensibles. Avec FNCHYPT0-2ech1/5.1, les ponts entre les agrégats

hyper-ramifiés photosensibles vont également inclure des unités photolabiles de manière à accélérer la chute du module élastique<sup>30,31</sup>.

Les comportements légèrement différents de ces deux formulations type FCHYPT0-2ech1 montrent une chute plus marquée du module à 100°C pour la formulation contenant les deux types de systèmes, monomère et prépolymère. Cette formulation semble avoir une réponse fortement ductile passée la transition vitreuse mais l'échantillon FCHYPT0-2ech1/6.0 s'est, quant à lui, rompu au-delà de 130°C.

Nous n'irons pas plus loin dans cette interprétation car des résultats complémentaires sont nécessaires. Il apparaît néanmoins que la présence de structures hyper-ramifiés aryltriazènes apportent deux bénéfices. Le premier est de rendre réaliste et effectif la coupure photoinduite des unités aryltriazènes dans une matrice solide alors que c'est une situation fortement défavorable pour les monomères photoclivables aryltriazéniques. Le second est de promouvoir efficacement une chute du module  $G'$ , probablement en structurant la construction du réseau lors de la photoréticulation. Les sites photolabiles sont alors introduits en des sites stratégiques. Une revue sur les différents modèles de milieux gélifiants et la formation de molécules fortement ramifiées lors de la copolymérisation, par exemple, par voie radicalaire d'un monomère monoinsaturé avec un monomère bi-insaturé a récemment été proposée par Dusek et Duskova-Smrckova<sup>32</sup>.

Enfin, ces premiers essais ont permis de montrer qu'il était fondamental de choisir convenablement les comonomères, notamment le ButylMA joue un rôle prépondérant puisque sa présence à hauteur de 20% n'a pas suffi à observer des chutes de  $G'$  pour les formulations de type 4.0 et 5.0.

○ ***Reproductibilité des essais de formulations à base de structures hyper-ramifiées poly(ester-aryltriazène) -méthacrylates:***

La reproductibilité de nos essais demeure un problème crucial et n'est pas principalement lié à la méthodologie expérimentale, mais plutôt à la synthèse des produits. En effet, à partir de la synthèse de l'équivalent de HYPT0-2ech2 en quantités très modestes, nous avons souhaité répéter les essais réalisés avec HYPT0-2ech1 et aller plus loin. Nous avons donc notamment préparé les formulations reportées dans le tableau (5-7). On constate qu'en général, la proportion en prépolymère hyper-ramifié est inférieure aux proportions que nous avons utilisées dans les formulations de HYPT0-2ech1. En dépit de cela, il n'a pas été possible de faire des mesures de DMA avec les formulations FCHYPT0-2ech2/5.2 et 6.0 car, même à

forte concentration de BAPO, l'échantillon ne se photopolymérise qu'en surface et non en profondeur.

Les prépolymères HYPT0-2ech2 et HYPT0-2ech1 sont issus de synthèses différentes et nous avons pu déterminer pour chacun des caractéristiques différentes. Les masses molaires de HYPT0-2ech2 sont plus élevées, mais les coefficients d'extinction molaires sont assez proches. Quoiqu'il en soit, ce problème est relié aux absorptions résiduelles au-delà de 400 nm que nous avons relevées pour les polymères issus des méthodes 2 et 2'. Les résultats exposés ci-avant sont encourageants mais il sera nécessaire de résoudre le problème de l'absorbance de ces systèmes pour atteindre des résultats reproductibles et éviter toute conclusion erronée. En effet, si ces produits absorbent trop fortement dans le visible, non seulement la polymérisation est moins efficace mais la photodéréticulation est fortement pénalisée car elle est plus exigeante qu'une photopolymérisation radicalaire en chaîne, par exemple, car une unité photolabile est clivée par au minimum un photon incident. Dans ces conditions, nous pourrions obtenir des mauvais résultats avec des systèmes hyper-ramifiés si la lumière ( $\lambda_2$ ) ne parvient à dépolymériser que la surface et ne pénètre absolument pas dans l'épaisseur du matériau. A ce sujet, nous savons que les composés 2-nitrobenzyliques ont des coefficients d'absorption molaire moins élevés et nous avons préparé des résines plus transparentes avec ces produits.

La coloration de nos résines devra être réétudiée, ce qui suppose la synthèse de nouvelles unités aryltriazéniques de caractéristiques UV/Vis mieux adaptées tout en conservant le cadre prometteur des prépolymères hyper-ramifiés photoclivables.

#### **5.4. Evaluation des formulations photopolymérisables/photodégradables par mesure de la dureté de Knoop :**

Afin de trouver une corrélation avec les mesures de DMA et de nous rapprocher d'une évaluation des composites en rapport avec les besoins spécifiques requis pour des applications dentaires (notamment le collage de pièces rapportées), une deuxième série d'évaluation a été démarrée. La dureté des résines (non chargées ou chargées) a été évaluée par la méthode de la dureté de Knoop, très employée dans l'industrie dentaire. La dureté des résines a été ainsi mesurée en profondeur (2 mm). L'aspect inhabituel de nos résines (coloration générée après photodégradation) en comparaison à des composites dentaires traditionnels n'a pas permis une interprétation des mesures de surface.

### 5.4.1. Principe de la méthode expérimentale de mesure de la dureté de Knoop :

La mesure de dureté Knoop<sup>2</sup> (HK : nombre de Knoop) consiste à appliquer, à la surface d'un matériau, la pointe pyramidale quadrangulaire de diamant à base rhomboïdale. La pointe de diamant laisse une empreinte dans le matériau dont la plus grande diagonale est mesurée à l'aide d'une caméra reliée au microduromètre et à un écran de contrôle. La diagonale mesurée est directement proportionnelle à la dureté Knoop. La formule donnant la dureté Knoop est la suivante :

$$HK = F / A = 2F [\tan(\alpha/2)\cot(\beta/2)] / d^2 = 14229 (F / d^2)$$

où :

F : force de pénétration exprimé en gf (gramforce), A : surface d'empreinte ( $\mu\text{m}^2$ ), d : longueur moyenne de la diagonale d'une empreinte ( $\mu\text{m}$ ),  $\alpha$  : angle des arrêtes longitudinales du pénétrateur ( $^\circ$ ),  $\beta$  : angle des arrêtes longitudinales du pénétrateur ( $^\circ$ ).

Quelques unes des formulations préparées ont pu être évaluées par cette méthode. A chaque résine testée correspond un échantillon photoréticulé à  $\lambda_1$  et testé et un échantillon photoréticulé puis photodégradé à  $\lambda_2$  et testé. Les résines testées ainsi que les références utilisées pour désigner chaque échantillon sont rassemblées dans le tableau (5-8) suivant.

Formulation	Echantillon photopolymérisé (150s, 426 nm < $\lambda$ < 480 nm)	Echantillon photodégradé (300s, 320 nm < $\lambda$ < 480 nm)
<b>FCTZ13a/1.0</b>	E21 et E23	E22 et E24
<b>FCTZ23a/1.0</b>	E15	E16
<b>FCTZ23a/4.0</b>	E11	E12
<b>FNCTZ23a/4.0</b>	E17	E18
<b>FNCTZ23a/5.1</b>	E19	E20
<b>FCTZ33a/3.0</b>	E13	E14
<b>FCHYPT0-2ech1/5.0</b>	E5	E6
<b>FCHYPT0-2ech1/5.1</b>	E1	E2
<b>FCHYPT0-2ech1/6.0</b>	E3	E4
<b>FCNT14/6.0</b>	E7	E8
<b>FCNT14/6.1</b>	E9	E10

Tableau (5-8) : Formulations Photopolymérisables/Photodégradables soumises à une évaluation de dureté de Knoop après photoréticulation (Réf E# avec # nombre impair) et après photodégradation (Réf E# avec # nombre pair)

**5.4.2. Mesure de la dureté Knoop des résines en profondeur (2 mm) :**

Les résultats de dureté sont rassemblés par famille de monomère ou de prépolymère photosensible dans les histogrammes suivants (fig (5-7) à fig (5-10)).

○ **Formulations type HYPT0-2ech1 :**

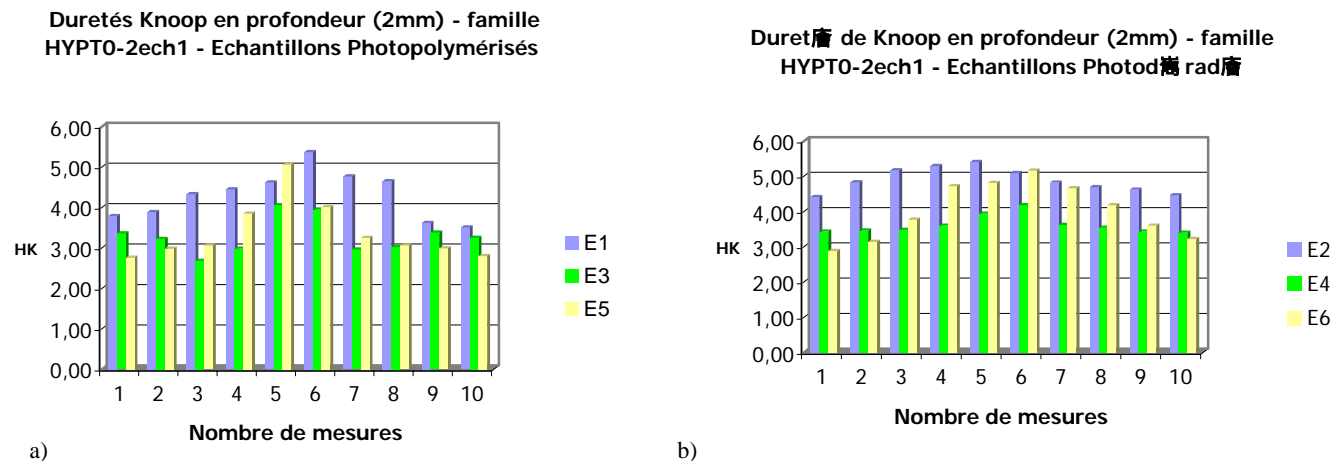


Fig (5-7) : Durétés Knoop en profondeur (2mm) HYPT0-2ech1 a) Photopolymérisé b) Photodégradé

○ **Formulations type NT14 :**

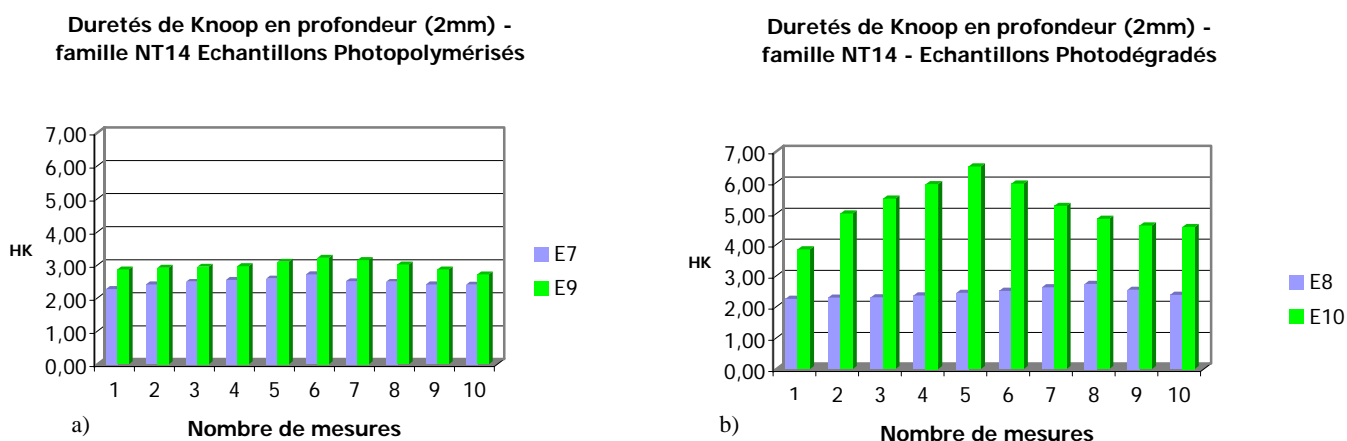


Fig (5-8) : Durétés Knoop en profondeur (2mm) NT14 a) Photopolymérisé b) Photodégradé

○ **Formulations type TZ23a :**

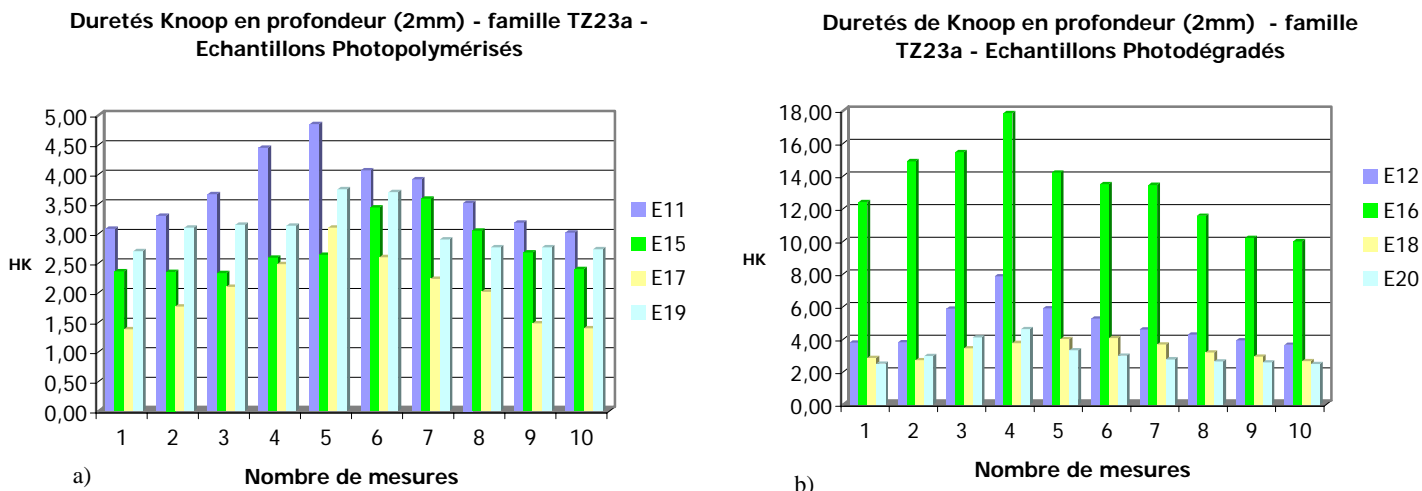


Fig (5-9) : Duretés Knoop en profondeur (2mm) TZ23a a) Photopolymérisé b) Photodégradé

○ **Formulations type TZ13a et TZ33a :**

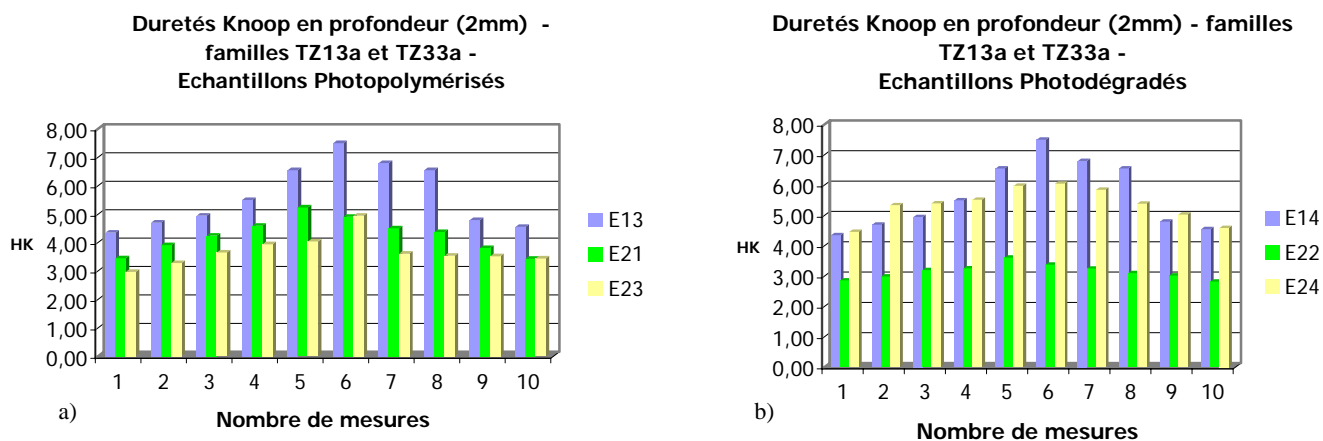


Fig (5-10) : Duretés Knoop en profondeur (2mm) TZ13a et TZ33a a) Photopolymérisé b) Photodégradé

○ **Analyse et interprétation des mesures de dureté en profondeur :**

La mesure de la longueur de la plus grande diagonale de l’empreinte laissée par la pyramide du microduromètre a été rendue difficile en raison de l’aspect très sombre des résines et tout particulièrement les échantillons soumis à une photodégradation de 300s ( $\lambda_2$ ). Pour la plupart des résines testées, une augmentation de la dureté a été observée en profondeur. Ces résultats

confirment les analyses DMA des formulations préparées à base de monomères aryltriazéniques. Le photodurcissement observé est donc à relier à une post-réticulation dans les résines réticulées irradiées à  $\lambda_2$  et un phénomène de recombinaison radicalaire après photodécomposition des unités triazène.

Cependant, nous avons été surpris de constater une augmentation de la dureté pour l'échantillon FCHYPT0-2ech1/5.1 alors que c'est l'un des deux meilleurs échantillons analysés en DMA. Compte-tenu de l'optimisation indispensable de la lecture des empreintes pour nos composites, nous ne commenterons pas ce résultat.

Enfin, la seule formulation, qui plus est, claire et autorisant donc une lecture « normale » de l'empreinte de la pyramide, à avoir montré une diminution de la dureté en profondeur est FCNT14/6.1 (que nous n'avons pas pu passer en DMA). La validité supposée de cette mesure nous conforte dans l'apport d'un groupe photoclivable de type 2-nitrobenzylique lorsqu'une « approche monomère » est suivie ; quant au mauvais résultat obtenu avec la formulation FCNT14/6.0, il pourrait être lié à des conditions d'irradiation différentes de celles utilisées pour la DMA. En particulier, le faisceau est concentré plus longtemps sur la même surface et la réactivité du BAPO utilisé comme photoamorceur n'est pas simple à maîtriser comme nous en avons déjà discuté.

La généralisation de ces essais est envisagée dans l'avenir avec de nouvelles formulations car cette méthode nous fournira des renseignements rapides et pertinents pour l'application de collage de « brackets », une fois que les conditions de lecture auront pu être optimisées, ce qui est indispensable. Pour l'heure, à l'exception de l'incertitude sur la mesure de FCHYPT0-2ech1/5.1 et FCNT14/6.0, nous ne pensons pas que cette évaluation comparative remette en cause nos conclusions.

### **5.5. Etude des modifications structurales dans les formulations photopolymérisables/photodégradables à base de monomères 2-nitrobenzyliques (NT14) :**

Afin de mieux comprendre les phénomènes photochimiques se produisant dans les résines lorsqu'elles sont photodégradées sous une irradiation ( $\lambda_2$ ), nous avons tenté plusieurs analyses spectroscopiques, en particulier dans le cas des aryltriazènes. Nous avons réalisé des analyses RMN en phase solide, des analyses Raman et des analyses d'absorption IR mais nous n'avons pu en retirer aucune information. Les spectres IR de résines aryltriazéniques réticulées et photodégradées sont très semblables, si ce n'est qu'on dénote généralement une diminution supplémentaire des bandes méthacrylate (« stretching » des C=C à  $1637 \text{ cm}^{-1}$  et « bending »



hors du plan des C-H à  $816\text{ cm}^{-1}$ ) suggérant une consommation des insaturations résiduelles lors de la photodégradation. La non-modification des bandes de « bending » des C-H aromatiques peut d'ailleurs être interprétée comme une préservation des modes de substitution des cycles aromatiques après recombinaison des radicaux phényles et amino. En revanche, l'analyse IR s'est montrée très parlante pour les formules à base de NT14. Ainsi, nous avons étudié l'évolution du spectre IR d'une formulation (50% NT14, 50% TEGDMA, 1% Irg 819) depuis la résine liquide jusqu'à la résine photodégradée. Ces spectres sont représentés en figures (5-11), (5-12) et (5-13).

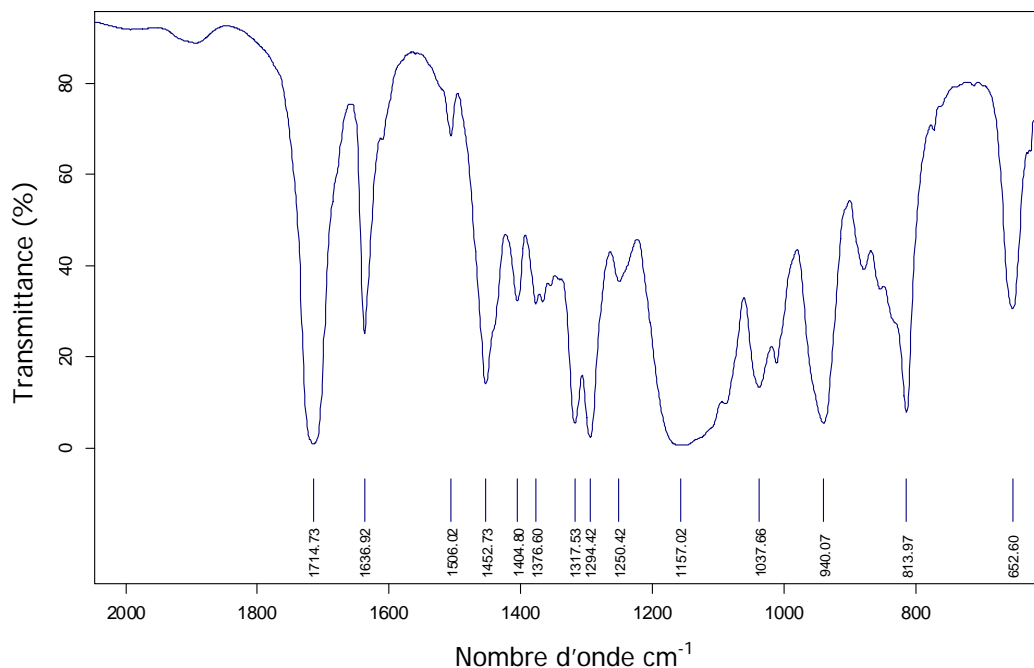


Fig (5-11) : Spectre IR d'une formulation 50% NT14, 50% TEGDMA, 1% Irg 819 (mode ATR)

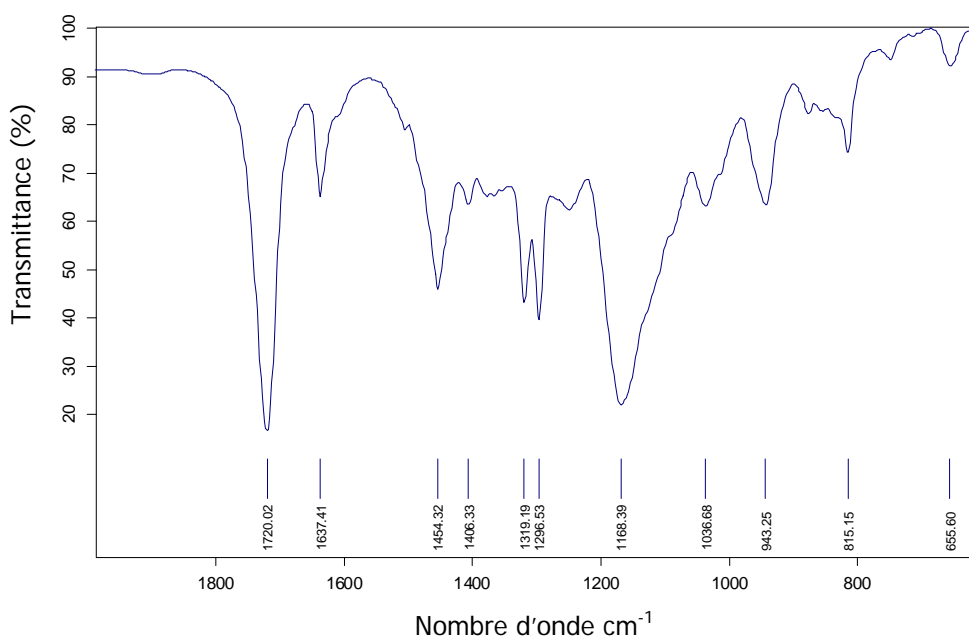


Fig (5-12) : Spectre IR d'une formulation 50% NT14, 50% TEGDMA, 1% Irg 819 photoréticulée (150 s) (transmission, pastille KBr)

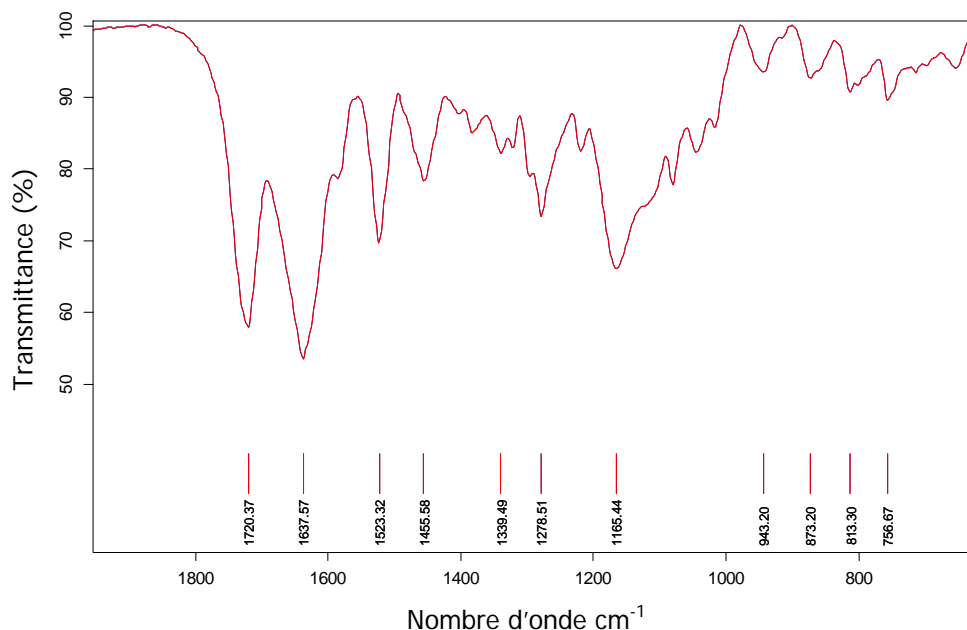


Fig (5-13) : Spectre IR d'une formulation 50% NT14, 50% TEGDMA, 1% Irg 819 photoréticulée (150 s) puis photodégradée (300s) (transmission, pastille KBr)

Entre les spectres de la résine liquide et de la résine photoréticulée, on observe une forte diminution à  $1637\text{ cm}^{-1}$  et  $815\text{ cm}^{-1}$ , preuve de la consommation des insaturations vinyliques et de la formation d'un polymère fortement réticulé. Lorsque ce matériau est ensuite soumis à une photodégradation, on observe des modifications importantes en parfait accord avec le mécanisme de photoréarrangement de la structure de NT14. Ce photoréarrangement aboutit à une nitroso-cétone. La formation de cette structure dans le réseau est mise en évidence par l'apparition d'une bande très intense qui recouvre le « stretching » des C=C résiduels à  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuable au carbonyle de la nitroso-cétone et prouve le photoclivage des chaînes polymères dans une telle formulation. Cette observation supporte les résultats mesurés en DMA pour les formulations NT14.

## 5.6. Etude de la polymérisabilité d'une formulation photosensible à base de DNTHYP1-2 :

Dans le chapitre 4, nous avons étudié en RMN  $^1\text{H}$  la photopolymérisabilité du prépolymère DNTHYP1-2 en présence d'Irg 819. Bien que n'ayant pu observer l'apparition de pics liés à une chaîne type PMMA substituée, nous avons observé la décroissance du nombre de fonctions méthacrylate. Ce comportement peut s'expliquer par les conditions de cette expérience où le prépolymère photosensible  $\omega$ -méthacrylique est dilué dans un solvant et au faible taux de fonctionnalisation de la structure hyper-ramifiée. Ces éléments ne sont pas favorables à une addition en chaîne des radicaux formés après photolyse de l'amorceur. Nous

pouvons donc penser que la structure-2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène ne subit pas d'addition radicalaire (cf schéma (2-1)) par la technique « d'encapsulation » que nous avons développée. Nous avons souhaité ensuite montrer la polymérisabilité de ce prépolymère dans une formulation type adhésif photopolymérisable. Plus exactement, nous avons évalué la polymérisabilité globale de la formulation. Ne disposant pas de suffisamment de produit, nous n'avons pas pu étudier la photopolymérisabilité en masse de DNTHYP1-2.

Nous avons donc préparé la formulation FNCDNTHYP1-2 suivante :

Composé	% massique
DNTHYP1-2	37,5
TEGDMA	62,5
Irg 819*	1%

Tableau (5-9) : Composition de la formulation DNTHYP1-2 (\*la teneur en photoamorceur est relative à la masse totale de la résine liquide)

Décroissance des bandes IR	
1651-1621 cm <sup>-1</sup>	838-778 cm <sup>-1</sup>
70,21%	78,63%

Tableau (5-10) : Décroissance des bandes de stretching C=C méthacrylate et de « bending » hors-du plan C-H méthacrylate après photopolymérisation de FNCDNTHYP1-2

Un échantillon de cette formulation a été soumis à une irradiation à  $\lambda > 426$  nm et nous avons suivi en FTIR l'évolution des bandes d'absorption caractéristiques des méthacrylates (à 1637 cm<sup>-1</sup> et 815 cm<sup>-1</sup>) avant irradiation (formulation liquide) et après irradiation. Après 150s, l'échantillon a durci et on le soumet, après avoir essuyé la surface, à une nouvelle irradiation de 150s afin d'augmenter le taux de conversion. Les spectres relevés sont donnés en figure (5-14) et (5-15). Le suivi quantitatif de la bande d'absorption à 815 cm<sup>-1</sup> ne permet ici que d'obtenir une approximation du taux de conversion car des bandes de C-H « bending » hors-du-plan de groupes aromatiques ne sont pas exclues dans cette région. Le spectre IR de DNTHYP1-2, qui aurait servi de référence, n'a pas pu être réalisé mais nous avons considéré que les bandes méthacrylates sont en première analyse beaucoup plus intenses dans cette formulation. Le spectre IR de la formulation liquide (ATR) et celui de la formulation photopolymérisée (KBr, Transmission) ont été comparés en prenant comme référence la bande intense de « stretching » des carbonyles. Les résultats sont reportés dans le tableau (5-10) et montrent qu'au moins 70% des insaturations ont été consommées, ce que nous pouvons qualifier d'excellent. Nous ne pouvons savoir combien de fonctions méthacrylates présentes à la périphérie de DNTHYP1-2 ont été engagées dans le processus de polymérisation, mais cette étude montre sans conteste que, lorsque l'unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène est encapsulée dans une coquille de poly(BisMPA) dont les masses approximatives sont  $M_n \sim 1173$  g/mol et  $M_w \sim 1476$  g/mol, il n'y a aucun effet ni inhibiteur ni retardateur.

Le premier objectif que nous nous étions fixé en rapport avec la polymérisabilité de cette unité photosensible dans une formulation polymérisable par voie radicalaire, a été atteint avec

DNTHYP1-2. Le problème de l'inhibition dramatique occasionnée par le monomère NT33 (cf chapitre 2) est contourné par cette stratégie. Nous n'avons pas pu réaliser les études complémentaires à savoir la photodéréticulation d'une telle formulation en raison des faibles quantités de produits disponibles. Un autre produit semblable devra également être préparé et étudié avec une plus forte proportion de méthacrylates périphériques afin de permettre à un maximum de nœuds de réticulations d'être connectés au site photoclivable. Des espoirs certains sont permis avec ce type de structure. De plus, il est possible que la présence de la coquille de poly(BisMPA) permettent d'envisager l'emploi d'un système d'amorçage de type camphorquinone / amine tertiaire si la formation d'un complexe amine/2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène est empêchée.

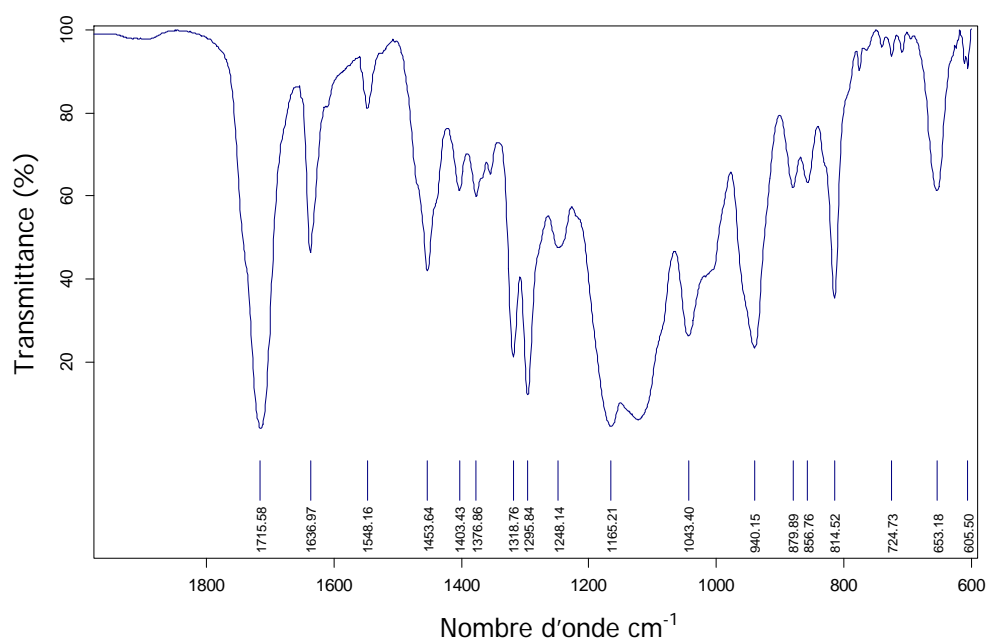


Fig (5-14) : Spectre IR de FNC DNTHYP1-2 avant photopolymérisation (ATR)

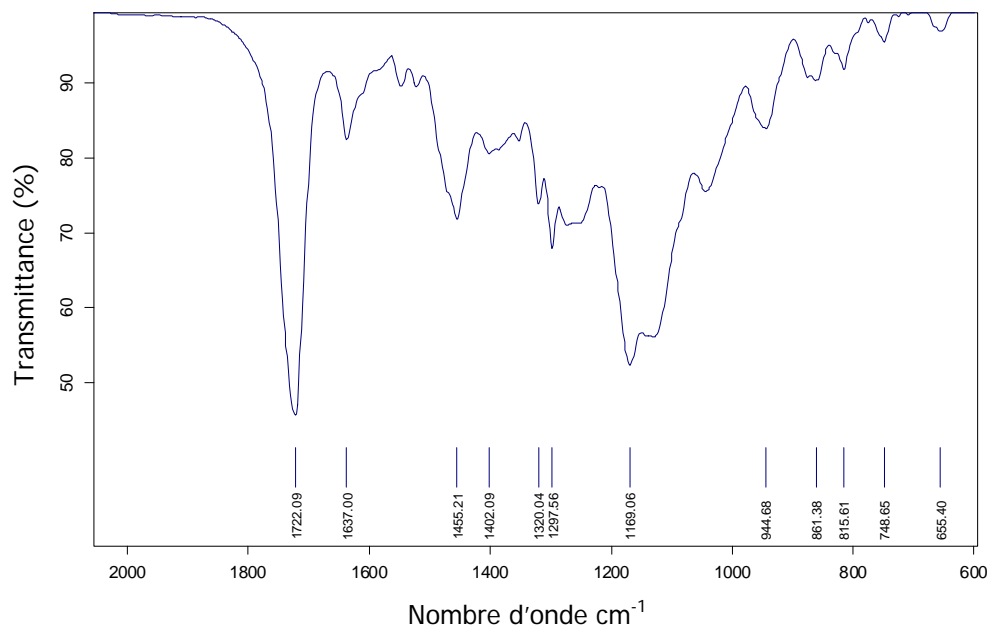


Fig (5-15) : Spectre IR de FNCDNTHYP1-2 et après photopolymérisation (Transmission, pastille KBr) (300s, lampe Efos,  $\lambda > 426$  nm)

## 5.7. Conclusion :

Dans ce dernier chapitre, nous avons montré les premiers résultats que nous avons pu obtenir à partir des nouveaux systèmes photoclivables que nous avons synthétisés ainsi que les premiers aboutissements. Nous retiendrons les points suivants :

- i) une photorenversabilité des propriétés mécaniques de formulations photoréticulables peut être atteinte ou anticipée à condition que le mécanisme de photoclivage des chaînes polymères soit efficace et réalisable dans une matrice vitreuse très rigide. Le mécanisme de photodécomposition des aryltriazènes n'est pas compatible avec ce type d'approche alors que celui des dérivés 2-nitrobenzyliques l'est, en sélectionnant une unité photoclivable plus efficace que NT14.
- ii) l'approche prépolymère hyper-ramifié a pu être testée (sous réserve de la confirmation des résultats par de prochains essais) et a montré des résultats très prometteurs. Cette approche rend d'une part possible l'utilisation en matrice solide du mécanisme de décomposition des aryltriazènes et permet d'observer des diminutions notables des valeurs de  $G'$  après photodégradation ainsi qu'une transition vitreuse. Ces valeurs restent encore trop élevées par rapport à notre objectif mais cette approche semble montrer qu'il est souhaitable de contrôler la photoréticulation du réseau pour en obtenir une photodéréticulation efficace.

- iii) La reproductibilité des essais est cependant un problème majeur et les synthèses doivent être optimisés pour produire des prépolymères de qualité constante. Ce travail doit permettre d'atteindre des formulations plus transparentes et plus photoréactives sous irradiation  $\lambda_2$ .

C'est dans l'optique de résoudre ce problème essentiel que nous avons par exemple entrepris la synthèse d'un copolymère hyper-ramifié possédant un cœur photosensible et une écorce photoinerte. Cette structure décrite dans le chapitre 3 se montre aussi photosensible en solution que les poly(ester-aryltriazène) homogènes et devrait donc être formulable avec des proportions massiques diminuées réduisant d'autant la densité optique de la formulation liquide et photoréticulée. Dans le cas des triazènes, nous avons montré l'influence très négative d'un environnement rigide. Les propriétés mécaniques de ce polymère ( $T_g \sim 10^\circ\text{C}$ ) devrait également être favorable à un photoclivage effectif des aryltriazènes dans les matrices polymères.

Enfin, une autre étape doit maintenant être franchie pour les prépolymères hyper-ramifiés de Bis-MPA  $\omega$ -méthacrylate à cœur photosensible (2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène). Nous avons montré que cette structure était à même de contourner l'obstacle de l'inhibition radicalaire induite par cette unité photosensible. La polymérisabilité d'un tel prépolymère en présence de TEGDMA a été démontrée.

---

## Références

---

1. Art Dentaire, Produits d'Obturation à base de résines synthétiques, Normes Françaises AFNOR NF EN 24049, Editée par l'Association Française de Normalisation, 1992
2. Biomatériaux Dentaires, Propriétés Mécaniques des Biomatériaux, G. Burdairon, Masson, 1992
3. Y. Wei, D. Jin, G. Wei, D. Yang, J. Xu, *J. Applied Polym. Sci.*, 70, 1998, 1689
4. M. Gross, W.H. Douglas, R.P. Fields, *J. Dent. Res.*, 62, 1983, 850
5. Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, Edited by G. Vanherle and D.C. Smith, Minnesota Mining + Mfg. Co., 1985
6. K. D. Jandt, A.M.O. Al-Jasser, K. Al-Ateeq, R. W. Vowles, G.C. Allen, *Dental Materials*, 18, 2002, 429
7. P. Dorsch, Composite Filling Materials, *Ivoclar-Vivadent Report*, N°5, February 1990, Ivoclar AG (FL-9494 Schaan, Liechtenstein)
8. H. Mark, N. Bikales, C. Overberger, G. Menges, Dynamic Mechanical Analysis, Encyclopedia of Science and Engineering, 2nd Edition, p. 715, Supplement Volume to Acid Base Interactions to Vinyl Chloride Polymer, Wiley-Interscience, 1989
9. C.S. Ha, S.J. Jung, E.S. Kim, S.J. Lee, W.J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1996, 1011
10. C. Decker, Kinetic Analysis and Performance of UV-Curable Coatings, Radiation Curing Science and Technology, Edited by S.P. Pappas, p. 135, Plenum Press, 1992
11. B.S. Dauviller, M.P. Aarnts, A.J. Feilzer, *Dental Materials*, 19, 2003, 277
12. Basic Properties of Dental Materials, <http://www.brooks.af.mil/dis/DMNOTES/basicprops.pdf>
13. C.E. Hoyle, Radiation Curing of Polymeric Materials, Eds. C.E. Hoyle, J.F. Kinstle, Am. Chem. Soc., Washington DC., p.1, 1990.
14. Chimie et Physico-Chimie des Polymères, M. Fontanille et Yves Gnanou, Dunod, 2002
15. C.W. Macosko, D.R. Miller, *Macromolecules*, 9, 1976, 199
16. J.P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications
17. S.P. Pappas, Radiation Curing Science and Technology, Edited by S.P. Pappas, p. 135, Plenum Press, 1992
18. J.F. Jansen, A.A. Dias, M. Dorschu, B. Coussens, *Macromolecules*, 36, 2003, 3681
19. C. Decker, *Polymer International*, 45, 1998, 133
20. M. Hauer, T. Dickinson, S. Langford, T. Lippert, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.*, 197- 198, 2002, 786
21. T. Lippert, C. David, J. T. Dickinson, M. Hauer, U. Kogelschatz, S. C. Langford, O. Nuyken, C. Phipps, J. Robert, A. Wokaun, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem*, 145, 2001, 145
22. C. Decker, K. Moussa, *J. Appl. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 34, 1987, 1603
23. S.K. Soh, D.C. Sundberg, *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, 20, 1982, 1315
24. C.S. Chern, D.C. Sundberg, *Polym. Preprints*, 26, 1985, 296
25. F. Roth, Les composites, Masson, 1992
26. G.B. Blackwell, K.Utz, US Patent US 6,306,927, 2001, Dentsply DeTrey

27. K. Werner, US Patent *US 4,649,165*, 1987, Blendax Werke Shneider
28. J.E. Klee, U. Walz, D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, PCT Int Application *WO9836729 A2*, Dentsply International Inc.
29. J.E. Klee, C. Schneider, D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, R. Müllhaupt, *Polym. Adv. Technol.*, 2001, 12, 346
30. E. Gasilova, L. Benyahia, D. Durand, T. Nicolai, *Macromolecules*, 2002, 34, 141
31. H. Liu, C. E. Wilen, M. Skrifvars, *J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.*, 2000, 38, 4457
32. K. Dusek, M. Dukova-Smrckova, *Prog. Poly. Sci.*, 2002, 25, 1215





---

## Conclusion Générale

---

---

## Conclusion Générale

---

A partir d'unités photosensibles aryltriazène et 2-nitrobenzylique, de nouveaux systèmes photo-réticulables et photoclivables ont été élaborés. Ces systèmes ont été formulés dans des résines photopolymérisables non-chargées et chargées (composites) et ont donné des résultats contrastés quant aux objectifs que nous nous étions fixés.

Le premier de ces systèmes repose sur des monomères méthacryliques dont le squelette chimique inclut une unité photoclivable aryltriazénique ou  $\alpha$ -méthyl-2-nitrobenzylique. Les cinétiques de photolyse de ces monomères en solution fluide sont très rapides. Cependant, une fois réticulées, les unités photosensibles voient généralement leur photoréactivité chuter dans une matrice polymère rigide et les réactions photochimiques peuvent suivre des chemins non souhaités. L'étude des propriétés mécaniques des résines photoréticulées à  $\lambda_1$  puis photodégradées à  $\lambda_2$  a montré que la nature de l'unité photosensible joue un rôle déterminant sur l'évolution du matériau. Ainsi, les formulations à base d'aryltriazène sont globalement caractérisées par une augmentation de la dureté après photodégradation, quelle que soit la concentration en aryltriazène. Ce comportement a justifié notre étude comparative des systèmes 2-nitrobenzyliques. A la différence des aryltriazènes, ces systèmes sont à même d'induire un « photo-ramollissement » du matériau réticulé. Cependant, la diminution de dureté observée dans le cas particulier étudié reste faible pour promouvoir un ramollissement significatif du matériau. Des ajustement structuraux de l'unité photosensible sont envisageables afin d'exalter les rendements quantiques en matrice solide. La mise en œuvre d'un exemple 2-nitrobenzylique a mis en lumière l'importance du mécanisme responsable de la photocoupe des chaînes polymères dans un réseau fortement réticulé lorsqu'une « approche monomère » est suivie pour créer les conditions d'une photorenversabilité mécanique des résines photodurcissables.

Ces premiers résultats nous ont amené à concevoir des systèmes photoclivables originaux à structure prépolymère hyper-ramifiée pour obtenir une meilleure « photoréponse » mécanique des résines réticulées. Nous avons surmonté d'importants obstacles pour la synthèse de tels systèmes comportant une unité répétitive photosensible aryltriazénique. Ces prépolymères ont d'abord été préparés selon une méthode décrite avant que nous ne mettions en œuvre une nouvelle voie d'accès qui nous a notamment permis de gagner en reproductibilité. L'évaluation par DMA du produit préparé selon la première voie d'accès a mis en évidence le bénéfice apporté par un prépolymère hyper-ramifié aryltriazénique  $\omega$ -méthacrylate dans une résine non-chargée ou composite. Utilisé seul ou combiné à un monomère aryltriazénique dans une formulation photopolymérisable, ce système photoclivable engendre, après irradiation à  $\lambda_2$ , une diminution claire de la dureté et de valeur du module élastique du

matériau réticulé. Lorsque les autres comonomères de la formulation sont convenablement sélectionnés, un tel composite photodégradé présente une transition vitreuse. Dans le cas des aryltriazènes, une telle structure hyper-ramifiée permettrait d'une part de palier le problème lié au mécanisme de photoclivage de cette unité lorsqu'elle est isolée dans une matrice polymère vitreuse et d'autre part de rompre des liens covalents du réseau en des sites plus stratégiques. En revanche, le produit « similaire » issu de la nouvelle voie d'accès présentait des caractéristiques différentes, notamment une couleur plus foncée qui, pour l'heure, a rendu impossible une photopolymérisation efficace de résines formulées à partir de ce produit ainsi que toute évaluation comparative. Afin de poursuivre dans cette direction, il sera nécessaire d'accroître sensiblement la transparence des résines avant et après photoréticulation.

En ce sens, nous avons franchi une étape supplémentaire dans cette approche vers des systèmes photo-réticulables/dégradables en préparant un copolymère hyper-ramifié dont le cœur est construit sur des unités photosensibles aryltriazène et dont l'écorce est photo-inerte. Nous avons estimé que ce type de système était fondamental pour pouvoir contrôler, d'une part, la réticulation de la résine adhésive et en rendre plus efficace la photodégradation mais également diminuer l'opacité du matériau réticulé à  $\lambda_1$ . Malheureusement, les difficultés rencontrées en synthèse ne nous ont pas permis de comparer ces systèmes copolymères avec les homopolymères hyper-ramifiés. Ce travail va être toutefois réalisé très prochainement.

Parmi les dérivés photosensibles 2-nitrobenzyliques, nous avons porté une attention toute particulière aux structures type 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène. Des critères mécanistiques suggèrent que cette unité est à même de conserver une forte photosensibilité à l'état solide. Comme pour les autres unités photosensibles considérées dans ce travail, notre première approche a consisté à préparer des monomères diméthacrylates articulés autour de ce chromophore. Cette approche a échoué en raison du caractère fortement accepteur du noyau aromatique dinitro inhibant ou retardant sévèrement toute polymérisation radicalaire. D'une manière générale, en polymérisation radicalaire, les systèmes 2-nitrobenzyliques présentent des difficultés. Ainsi, il n'est pas possible d'associer dans une formulation un monomère diméthacrylate dérivé d'une unité  $\alpha$ -méthyl-2-nitrobenzylique avec le système de photoamorçage classique des adhésifs et composites dentaires (camphorquinone / amine aromatique tertiaire). Cependant, nous avons démontré qu'il était possible de photopolymériser sans difficulté de tels monomères en optant pour un photoamorceur tel qu'un oxyde de bisacylphosphine. Plus encore, nous avons démontré qu'il était possible de copolymériser, par voie radicalaire, un système 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène avec des comonomères méthacryliques en partant d'un prépolymère  $\omega$ -méthacrylate,  $\omega'$ -4-tertbutylbenzoate hyper-ramifié à cœur photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène et à écorce polyester de poly(BisMPA). Ce résultat est très encourageant, il devra être complété

par l'étude du comportement mécanique de résines adhésives constituées de ce prépolymère ou d'un prépolymère semblable, par exemple avec des extrémités réactives méthacrylates exclusivement.

En marge des systèmes « méthacrylate », nous avons aussi envisagé une approche cationique pour inclure l'unité 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène dans un réseau polymère en l'associant avec un diépoxyde photoréticulable. Malheureusement, ces recherches n'ont pu aboutir car si la polymérisabilité cationique d'un tel monomère ne semble pas mise en défaut, les moyens de photoamorçage cationique, par photosensibilisation dans le visible d'un sel de diaryliodonium, ont échoué avec cette unité photosensible.

Le travail de synthèse réalisé pour construire des prépolymères hyper-ramifiés « cœur photosensible / écorce photoinerte » à unités aryltriazéniques nous a conduit à développer une nouvelle voie très efficace pour la polycondensation de monomères  $\alpha$ -ester,  $\omega$ -dihydroxy à température modérée grâce à de nouveaux catalyseurs polyazotés de type biguanidine. Ce résultat est particulièrement intéressant en soi, indépendamment de la problématique générale de nos travaux, bien qu'il n'ait pas pu être encore appliqué aux systèmes aryltriazène.

Notre collaboration avec le Groupe Actéon, qui se poursuit, va dorénavant consister à évaluer le travail « amont » que nous venons de réaliser en regard de l'application première recherchée, à savoir le collage et la dépose de « brackets » d'orthodontie. Certes, un certain nombre de systèmes que nous avons préparés doivent être optimisés et les difficultés de synthèse et de caractérisation auxquelles nous avons été confrontés n'ont pas rendu possible une évaluation globale comparative simple et satisfaisante. C'est pourquoi, la prise en compte de critères d'évaluation propres à l'application recherchée devrait nous permettre d'accélérer le développement de systèmes adéquats. Cette attention plus soutenue à l'application se traduira par des essais en dureté et de dépose de « brackets » collés sur des dents (mesure de la force en traction nécessaire pour provoquer le décollement d'un « bracket » de la surface d'une dent), essais plus reproductibles et moins consommateurs de matière que ceux réalisés en DMA. Il n'en reste pas moins que les essais de DMA apportent des connaissances fondamentales sur le comportement viscoélastique des adhésifs composites photoréticulés.

Par ailleurs, un travail de fond sur les unités photosensibles peut encore s'avérer nécessaire, en particulier pour les aryltriazènes. Il est indispensable de rendre les résines bien plus transparentes qu'elles ne le sont actuellement. Cela passe, par exemple, par la préparation de variantes des unités existantes ou encore par un type d'approche « prépolymère hyper-ramifié ». Nous avons observé que l'opacité croissait généralement au cours de la photodégradation à  $\lambda_2$  par la génération, dans le réseau polymère, de photoproduits très

colorés qui freinent d'autant la pénétration déjà problématique de la lumière. C'est un problème majeur qui peut conduire à des conclusions erronées, quant à l'efficacité intrinsèque de nos systèmes, car une bonne pénétration de la lumière est un des premiers facteurs de réussite à côté de la structure des objets photoclivables que nous introduisons dans les chaînes du réseau tridimensionnel. La focalisation sur l'application de collage et de dépose de « brackets » limitera peut-être ce problème dans la mesure où les dépôts de colle sur la dent sont d'épaisseur plus faible que celle des échantillons que nous avons par exemple étudiés en DMA. Cependant, le problème ne sera pas le même suivant le type de « bracket ». En effet, les « brackets » en céramique sont partiellement transparents et permettront donc une mise en œuvre plus facile pour une dépose « photoassistée », en revanche, pour les « brackets » métalliques, l'arrivée du faisceau de lumière nécessitera une fibre optique adaptée.

Nos résultats actuels ne nous autorisent donc qu'à des conclusions partielles. Pour autant, des voies originales ont été ouvertes et méritent une attention future approfondie dans le cadre de nombreuses applications, y compris en dehors de l'art dentaire. Certains de nos systèmes sont prometteurs pour répondre à une problématique qui est très ambitieuse si l'on considère le caractère très rigide des composites dentaires.

Ces travaux ont fait l'objet de 2 brevets dont un brevet international sous priorité interne (FR0204179 et PCT/FR03/01029). Nous en avons assuré l'intégralité de la rédaction au cours de ces trois années en collaboration avec le cabinet de conseil en propriété industrielle GUIU & BRUDER. Ces brevets proposent un champ de revendication très large qui recouvre des compositions adhésives durcissables par un mécanisme de polymérisation en chaîne (notamment photo-polymérisation en chaîne) et dont les propriétés adhésives sont photodégradables. Dans le cadre de la poursuite de ce projet, nous espérons une future exploitation commerciale de ces brevets.



---

## 6. Partie Expérimentale

---



## 6. Partie Expérimentale :

---

### 6.1. Méthodes et Techniques Opératoires :

#### ○ Purification des solvants

Les solvants pour synthèse sont distillés et séchés avant utilisation selon les procédés classiques :

- THF : sodium/benzophénone
- MeCN et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sur CaH<sub>2</sub>

Des solvants commerciaux de qualité spectroscopique ont été utilisés pour les spectrométries UV-Visible et RMN.

#### ○ Chromatographie sur couche mince et sur colonne

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur du gel de silice (SDS, 60F254, épaisseur 0,2 mm). Les produits synthétisés ont pour la plupart été purifiés par chromatographie éclair (ou flash) en utilisant une colonne de silice (granulométrie 40-63 µm, Merck) après absorption du produit sur la phase stationnaire. Les solvants utilisés ont essentiellement été l'éther de pétrole (EP), l'acétate d'éthyle (EAcé) et le l'éthanol (EtOH).

#### ○ Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN <sup>1</sup>H ou <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC 250 ou Avance 300. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane en utilisant les signaux résiduels des solvants deutériés comme référence. Pour une lecture simple de l'attribution des signaux, les abréviations suivantes sont utilisées : s pour singulet, d pour doublet, dd pour doublet dédoublé, t pour triplet, q pour quadruplet, m pour multiplet.

#### ○ Point de fusion

Les points de fusions ont été mesurés avec un appareil « Digital Melting Point Apparatus » de Electrothermal Eng. Ltd à l'aide de tubes capillaires.

#### ○ Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés par le Centre d'Etudes Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) à Bordeaux.

Les spectres par impact électronique (EI) et (LSIMS) ont été effectués sur un spectromètre hybride « Fisons Instruments » de type VG AutoSpec-Q.

Les spectres MALDI-TOF ont été réalisés sur un spectromètre « TosSpec Maldi-Tof » de Micromass (Manchester, UK). Cet appareil est équipé d'un laser à azote pulsé N<sub>2</sub> (337 nm, pulse 4 ns). L'appareil a été utilisé en fonctionnement réflectron, mode positif, avec un voltage d'accélération de 20kV et une source à extraction retardée. Les échantillons ont été dissous dans du MeOH ou du THF à une concentration 10 mg/mL. La matrice utilisée est l'acide 3-indoleacrylique (IAA), solubilisée dans le MeOH (THF) à une concentration de 10 mg/mL. L'adduit utilisé est NaI dans du MeOH (THF) à une concentration de 10 mg/mL. Le dépôt analysé représente 1 µL d'un mélange volumique matrice : échantillon : adduit 10 : 1 : 1

#### ○ **Spectrométrie IR**

Les spectres infra-rouge (IR) des produits synthétisés ont été réalisés soit à partir du produit dispersé dans une pastille de KBr soit par dépôt du produit entre 2 plaques de NaCl. L'enregistrement des spectres a été effectué sur un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 PC à Transformée de Fourier.

Les spectres infra-rouge des formulations photopolymérisables ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Tensor 27 en mode ATR (Cristal ATR Type I21716 ECLO) et les spectres infra-rouge des formulations photopolymérisées et/ou photodégradées ont été réalisés sur ce même spectromètre en mode transmission à partir d'une dispersion du polymère broyé en poudre dans un mortier dans une pastille de KBr.

Les pastilles de KBr ont été préparées avec un ratio massique échantillon : KBr 1 : 100.

#### ○ **Spectrométrie UV/Vis**

Les spectres ont été enregistrés un appareil Hitachi U-3300.

#### ○ **Chromatographie d'Exclusion Stérique**

Les chromatographies d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées dans le THF ou le DMF. -SEC dans le THF : débit : 0,8 mL/min ; pression : 74 atm. assurée par une pompe Varian 2510 HPLC PUMP ; Détection UV à l'aide d'un détecteur Varian 2550 UV DETECTOR Variable  $\lambda$  ; Détection RI à l'aide d'un détecteur Varian Star 0940 RI DETECTOR. Les colonnes utilisées sont des colonnes TSK Gel HXL 2000, 3000, 4000, 5000

-SEC dans le DMF : débit : 0,7 mL/min ; pression : 10kg/cm<sup>2</sup> assurée par une pompe HPLC JASCO PU-1580; détection RI à l'aide d'un détecteur JASCO RI 1530. Les colonnes utilisées sont des colonnes TSK Gel HR 2000, 3000, 4000.

#### ○ **Détermination des Propriétés Mécaniques**

- DMA : Les essais en 3 points de flexion ont été réalisés à partir d'un appareil de DMA Perkin Elmer 7 équipé d'un régulateur de température Perkin Elmer Thermal Analysis Controller TAC7/DX et d'un système de refroidissement par azote liquide Perkin Elmer CCA7.

- Dureté de Knoop : Les mesures de dureté de Knoop ont été réalisées à la société SED-R (Groupe Actéon) à Narbonne à l'aide d'un microduromètre Leica VMHT 30 relié à un écran Trinitron de Sony par une caméra CCD.

#### ○ **Analyse Thermique**

Les propriétés thermiques des polymères ont été déterminées par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur un appareil Perkin Elmer DSC 7. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  ont été déterminées à 20°C/min et les températures de décomposition à 10°C/min.

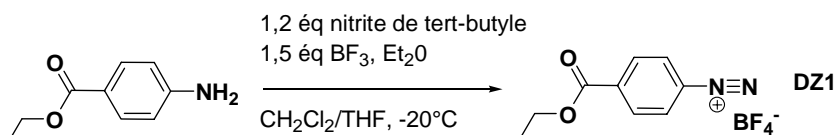
#### ○ **Source de Lumière UV/Vis :**

Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'une lampe aux vapeurs de Mercure-Xénon Efos Lite E3000 de puissance 50W équipée de filtres interférentiels (filtre standard : 320-480 nm) et d'une fibre optique (diamètre : 5 mm). L'irradiance de la lampe a été mesurée à l'aide d'un radiomètre EXFO 250-600 nm R5000. Les photopolymérisations des résines ont été généralement réalisées en plaçant un filtre passe-bande  $\lambda > 426$  nm d'épaisseur 0,5 cm à la sortie de la fibre optique. Cette longueur d'onde est définie comme la longueur d'onde où la transmission est 50% de la transmission maximum.

Les manipulations faisant intervenir des espèces photosensibles (synthèse, préparation de résines photosensibles) ont été réalisées à l'abri de la lumière.

## 6.2. Synthèse des monomères aryltriazéniques méthacrylés :

### 6.2.1. Tétrafluoroborate du diazonium du 4-aminobenzoate d'éthyle (DZ1) :



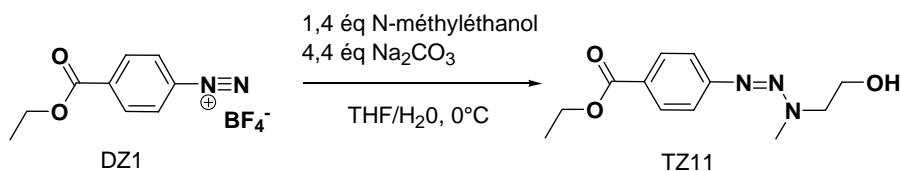
Dans un ballon tricol sec de 1L, muni d'une ampoule à brome et plongé dans un bain d'éthanol à  $-20^{\circ}\text{C}$ , on introduit 25 g (151 mol) de 4-aminobenzoate d'éthyle et 32,2 g (227 mmol) de  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . Au milieu, sous atmosphère d'azote et agitation magnétique, sont rapidement ajoutés 500 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  distillés et 200 mL de THF anhydre. Une solution de 24,2 mL (20,98 g, 183 mmol) de nitrite de t-butyle (90%) dans 100 mL de THF anhydre est additionnée goutte à goutte pendant 3h, sous vive agitation. Après 1,5h d'addition, on rajoute 150 mL de THF au mélange pour maintenir une bonne agitation (la viscosité augmentant au cours de l'addition). Une fois l'addition terminée, l'agitation est poursuivie pendant 4h à  $-20^{\circ}\text{C}$ . On laisse ensuite la température du bain revenir à  $0^{\circ}\text{C}$  et 400 mL de pentane sont additionnés. Après décantation, le milieu est filtré et le solide récupéré est lavé 3 fois avec 400 mL d' $\text{Et}_2\text{O}$  à température ambiante. Le sel est désolvaté dans une étuve sous vide à  $25^{\circ}\text{C}$  pendant 10h. Le composé DZ1 est obtenu sous la forme d'un solide rose pâle avec un rendement de 96% (37,57 g).

<b>DZ1 : <math>\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_4</math></b> <b>MW = 264 g.mol<sup>-1</sup></b> <b><math>T_d = 48^{\circ}\text{C}</math> (dégradation)</b> 	RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	8,80	d (2H)	b	165,49	5
	8,44	d (2H)	a	139,37	1
	4,44	q (2H)	c	133,10	2
	1,38	t (3H)	d	131,14	3
				120,12	4
				62,34	6
				14,19	7

**IR (pastille KBr) :**  
**3560, 3487, 3414**  $\text{cm}^{-1}$  (O-H  $\text{H}_2\text{O}$ ); **2230**  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$  stretching); **1716**  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$  stretching ester); **1638, 1617**  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$  stretching cycle aromatique); **1285, 1166**  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  a stretching ester); **1109, 1083**  $\text{cm}^{-1}$  (O-C-C as stretching); **861, 762**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

### 6.2.2. Synthèse des unités aryltriazènes par couplage diazoïque entre DZ1 et une amine secondaire

- 1-(4'-éthylcarboxyphényl)-3-méthyl-3-(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène (TZ11) :



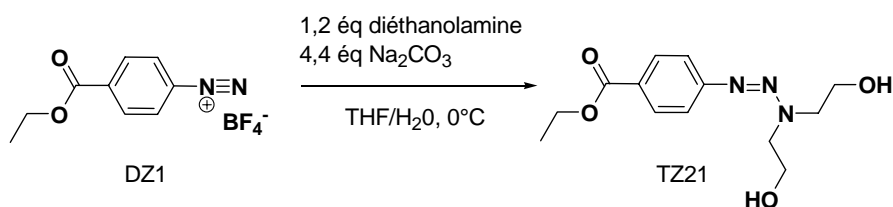
Dans un ballon bicol de 2L, 4,8 g (63,90 mmol) de N-méthyléthanol sont dissous dans 1L de mélange THF/eau (90/10). Après addition de 21,6 g (204 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, le ballon est plongé dans un bain glacé. Après 10 min sous vive agitation, 12 g (46,33 mmol) de DZ1 sont additionnés par petites fractions à intervalles réguliers pendant 3h à 0°C. Lorsque l'addition est terminée, l'agitation est poursuivie pendant 12h à température ambiante. Le mélange réactionnel est alors filtré et le carbonate de sodium lavé 2 fois 150 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les solutions de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et le filtrat sont concentrés à l'évaporateur rotatif. Le résidu, une huile de couleur jaune rougeâtre, est laissée à l'air libre jusqu'à cristallisation d'un produit de couleur jaune. Le solide jaune est récupéré et lavé 3 fois avec 250 mL d'eau puis séché dans un dessiccateur en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous vide dynamique pendant une nuit. Le composé TZ11 est obtenu pur avec un rendement de 91% (10,61 g).

<b>TZ11 : C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b> <b>MW = 251 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>F = 64°C</b>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	8,03	d (2H)	a	166,66	5
	7,46	d (2H)	b	154,22	4
	4,35	q (2H)	c	130,57	2
	3,95	s large (4H)	f et g	126,98	1
	3,35	s large (3H)	e	120,23	3
	2,95	s large (1H)	h	60,83	6
	1,39	t (3H)	d	59,25	10
				58,15	9
				35,88	8
				14,34	7

**IR (pastille KBr) :**

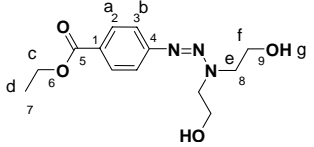
**3550, 3479, 3415, 3339, 3291** cm<sup>-1</sup> (O-H stretching alcool); **2992, 2977, 2943, 2875** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching ); **1704** cm<sup>-1</sup> (-C=O stretching ester); **1638, 1616, 1604, 1478** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1464** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> scissoring); **1425** cm<sup>-1</sup> (O-H bending alcool dans le plan); **1412** cm<sup>-1</sup> (-N=N- stretching); **1344** cm<sup>-1</sup> (-Ar-N stretching); **1315, 1276, 1162, 1150** cm<sup>-1</sup> (C-C(=O)-O a stretching ester); **1187, 1178** cm<sup>-1</sup> (-N-C-stretching); **1105** cm<sup>-1</sup> (O-C-C as stretching ester); **1052** cm<sup>-1</sup> (C-O stretching alcool); **861, 773** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

○ **1-(4'-éthylcarboxyphényl)-3,3-di((2''-hydroxyéthyl))triaz(1)ène (TZ21) :**



Dans un ballon bicol de 2L, 9,74 g (92,63 mmol) de diéthanolamine sont dissous dans un mélange de 1,5L THF/eau (90/10). 36 g (340 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont additionnés et le ballon est plongé dans un bain glacé. Après 10 min sous vive agitation, 20g (77,22 mmol) de DZ1 sont additionnés à 0°C par petites fractions, sous vive agitation, à intervalles réguliers pendant

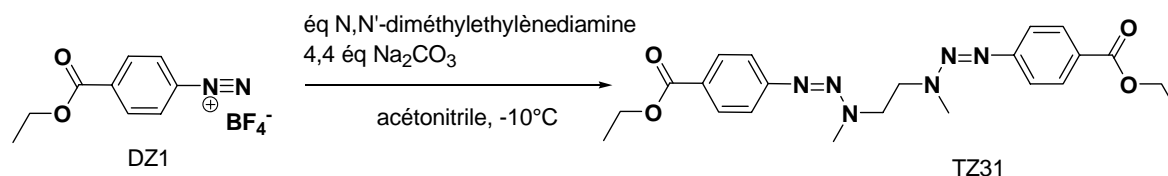
3h. Après addition, l'agitation est poursuivie pendant 12h à température ambiante. Le mélange réactionnel est alors filtré et le sel de carbonate de sodium lavé 2 fois avec 150 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les solutions de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et le filtrat sont concentrés. Le résidu, une huile de couleur jaune rougeâtre, est laissée à l'air libre jusqu'à cristallisation d'un produit de couleur jaune. Le solide jaune est récupéré et lavé 3 fois avec 300 mL d'eau puis est séché une nuit dans un dessiccateur en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous vide dynamique. Le composé TZ12 est obtenu pur avec un rendement de 73 % (15,99 g).

<b>TZ21 : <math>\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4</math></b> <b>MW=281g.mol<sup>-1</sup></b> <b>F = 60 °C</b> 	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )/(DMSO-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )/(DMSO-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	prot.	δ (ppm)	carbone
	7,96/7,91	d (2H)/d (2H)	a/a	167,00/166,52	5
	7,38/7,42	d (2H)/d (2H)	b/b	153,91/154,25	4
	4,32/4,89	q (2H)/q (2H)	c/g	130,89/130,06	2
	4,01/4,30	m (2H)/q (2H)	g/c	127,63/125,79	1
	3,93/3,89	m large (8H)/t (4H)	e-f / e	120,60/119,95	3
	-/3,67	- / m (4H)	-/f	61,12/60,37	6
	1,37/1,31	t (3H)/ t (3H)	d/d	62,09/59,59	9
				60,71/57,82	8
				59,25/56,54	9
				52,76/50,25	8
				14,66/14,16	7

**IR (pastille KBr) :**

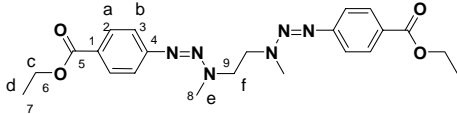
**3447, 3330, 3203**  $\text{cm}^{-1}$  (O-H stretching alcool); **2991, 2973, 2955, 2941, 2914, 2878, 2855**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretching ); **1706**  $\text{cm}^{-1}$  (-C=O stretching ester); **1638, 1602, 1505, 1478**  $\text{cm}^{-1}$  (C=C stretching cycle aromatique); **1462**  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub> scissoring); **1431, 1420**  $\text{cm}^{-1}$  (O-H bending dans le plan alcool); **1400**  $\text{cm}^{-1}$  (-N=N- stretching); **1358**  $\text{cm}^{-1}$  (-Ar-N stretching); **1278, 1158**  $\text{cm}^{-1}$  (C-C(=O)-O a stretching ester); **1194, 1167**  $\text{cm}^{-1}$  (-N-C-stretching); **1102**  $\text{cm}^{-1}$  (O-C-C as stretching ester); **1051**  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretching); **869, 855, 772**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

o **1-(4'-éthylcarboxyphényl)-3,3-di((2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène) (TZ31) :**



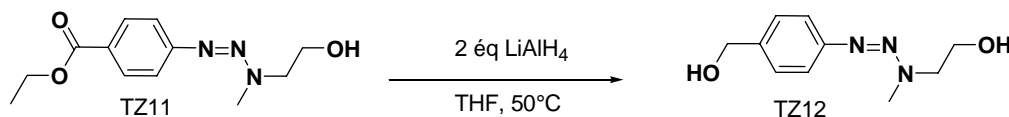
Dans un ballon tricol de 1L sec équipé d'une ampoule à addition, on introduit 17,38 g (164 mmol) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 9,78 g (37,42 mmol) de DZ1. Le ballon est placé dans un bain d'éthanol à  $-10^\circ\text{C}$  et le montage est maintenu sous atmosphère inerte. Après 15 min, 500 mL d'acétonitrile fraîchement distillé sont additionnés *via* une canule. 2 mL (1,65 g, 18,78 mmol) de N,N'-diméthyléthylènediamine sont introduits dans l'ampoule à addition avec 100 mL d'acétonitrile anhydre. La solution de diamine est alors ajoutée goutte à goutte sous vive agitation. Après une addition de 6h suivie d'une vive agitation d'une nuit, le milieu réactionnel est filtré et le carbonate de sodium lavé à l'acétate d'éthyle. Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif et le produit est isolé par précipitations répétées à froid à partir de volumes minimums d' $\text{Et}_2\text{O}$ . Les précipités sont filtrés et le produit obtenu pur avec un

rendement de 74% (6,10 g) est séché au dessiccateur en présence de  $P_2O_5$  sous vide dynamique pendant 10h.

<b>TZ31 : C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub></b> <b>MW = 440 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>F = 104 °C</b>	<b>RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,93	d (4H)	a	166,60	5
	7,32	d (4H)	b	154,00	4
	4,31	q (4H)	c	130,51	2
	4,04	s (4H)	f	127,28	1
	3,18	s large (6H)	e	120,33	3
				60,76	6
				54,40	9
				35,29	8
				14,36	7
	<b>IR (pastille KBr) :</b>				
<b>3009, 2978, 2932, 2915 cm<sup>-1</sup></b> (C-H stretching); <b>1706 cm<sup>-1</sup></b> (-C=O stretching ester); <b>1638, 1540, 1461</b> (recouvrement) cm <sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); <b>1421 cm<sup>-1</sup></b> (-N=N- stretching); <b>1361-1346 cm<sup>-1</sup></b> (-Ar-N stretching); <b>1282 cm<sup>-1</sup></b> (C-C(=O)-O a stretching ester); <b>1211, 1164 cm<sup>-1</sup></b> (-N-C- stretching); <b>1102 cm<sup>-1</sup></b> (O-C-C as stretching); <b>858, 772 cm<sup>-1</sup></b> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)					

### 6.2.3. Réduction des aryltriazenes TZ11, TZ21 et TZ31

- **1-(4'-hydroxyéthylphényl)-3-méthyl-3-(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène (TZ12) :**



On place sous atmosphère inerte, dans un ballon bicol de 500 mL sec, surmonté d'un réfrigérant, 5,30 g (21,13 mmol) de TZ11 auxquels sont ajoutés 250 mL de THF anhydre. Le milieu est ensuite porté à 50°C. 3,20 g (84,32 mmol) de  $LiAlH_4$  sont alors additionnés par petites portions au milieu réactionnel sous vive agitation pendant 1h. Une fois l'addition terminée, l'agitation est maintenue pendant 3h à 50°C. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (85 mL EP/ 15 mL EAcé / 10 mL EtOH) et un ajout supplémentaire de  $LiAlH_4$  peut être envisagé si nécessaire.

Après réaction, le mélange réactionnel est versé avec précaution dans un béccher de 1L contenant un mélange de 150 mL de THF et 150 mL d'acétate d'éthyle refroidi par un bain de glace. Le résidu accroché aux parois du ballon est entraîné avec du méthanol et les diverses phases sont rassemblées. Le mélange épais de couleur verte est filtré après arrêt du dégagement gazeux. Le résidu solide est extrait 4 fois à chaud avec un mélange 70/30 THF/MeOH (le mélange est filtré à chaque lavage). Les filtrats sont réunis et concentrés à l'évaporateur rotatif. Le produit brut, solide jaune, obtenu après concentration est d'abord extrait 4 fois (bain d'ultrason à 35°C) avec 300 mL de THF complétés ensuite par 100 mL

d'Et<sub>2</sub>O. Les mélanges sont décantés puis filtrés. Le filtrat à nouveau obtenu est concentré et finalement extrait 4 fois avec 75 mL de MeOH (bain d'ultrason à 35°C) complétés avec 325 mL d'Et<sub>2</sub>O, les mélanges sont décantés puis filtrés. A ce stade, il n'est quasiment plus possible d'extraire des quantités notables de sous-produits (Al(OH)<sub>3</sub>...). Tous les filtrats sont concentrés et le produit TZ22 d'un jaune très vif est désolvaté à la pompe à palette pendant 15h à 30°C et le composé est obtenu avec un rendement de 60 % (2,66 g).

<b>TZ12 : C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b> <b>MW = 209 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>F = 57-60 °C (dégradation)</b> <b>ε(287) = 9113 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(310) = 8423 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,28	m (4H)	a et b	149,36	4
	5,03	s large (1H)	d	139,17	1
	4,47	s (2H)	c	127,03	2
	3,82	t (2H)	h	119,75	3
	3,66	t (2H)	g	65,31	5
	3,44	s large (2H)	f	59,53	8
	3,18	s large (3H)	e	57,68	7
				35,02	6
<b>IR (pastille KBr) :</b>					
<b>3417 cm<sup>-1</sup></b> (OH stretching -alcool); <b>2950, 2926, 2864 cm<sup>-1</sup></b> (C-H stretching); <b>1602, 1540, 1508, 1464</b> (recouvrement) <b>cm<sup>-1</sup></b> (C=C stretching cycle aromatique); <b>1446, 1431 cm<sup>-1</sup></b> (O-H bending dans le plan alcool); <b>1397 cm<sup>-1</sup></b> (-N=N- stretching); <b>1343 cm<sup>-1</sup></b> (-Ar-N stretching); <b>1179 cm<sup>-1</sup></b> (-N-C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> stretching); <b>1073 cm<sup>-1</sup></b> (C-O stretching alcool); <b>1044 cm<sup>-1</sup></b> (C-O stretching alcool benzylique); <b>863, 849, 816, 778 cm<sup>-1</sup></b> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)					

- **1-(4'-hydroxyéthylphényl)-3,3-di((2''-hydroxyéthyl))triaz(1)ène (TZ22) et du 1,2 éthane-[1,1'-di(4'-hydroxyméthyl)phényl-3,3'-diméthyl-]bistriaz(1)ène (TZ32) :**

Les synthèses de TZ22 et TZ32 sont conduites dans les mêmes conditions que celle de TZ12 avec 2 équivalents de LiAlH<sub>4</sub> par fonction ester. Les données opératoires respectives sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

TZ21	TZ22	rendement
m = 14,989 g	m = 12,24 g	96%
m(LiAlH <sub>4</sub> ) = 4,05g, V <sub>THF(réaction)</sub> = 450 mL		
nombre de lavages *2 par rapport au protocole de synthèse de TZ12		
TZ31	TZ32	Rendement
m = 6,85 g	m = 4,05	73 %
m(LiAlH <sub>4</sub> ) = 1,38 g, V <sub>THF(réaction)</sub> = 400 mL		
nombre de lavages identiques par rapport au protocole de synthèse de TZ12		



<b>TZ22 : C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b> <b>MW = 239 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>F = 65-66°C (dégradation)</b> <b>ε(288) = 13618 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(314) = 13604 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,27	m (4H)	a et b	149,39	4
	5,03	s large (1H)	d	139,28	1
	4,68	s large(2H)	g	127,08	2
	4,46	s (2H)	c	119,83	3
3,83	t (4H)	f	62,74	5	
3,66	t large (2H)	e	59,85	8	
			56,99	7 et 8	
			50,01	7	

**IR (pastille KBr) :**

**3385 cm<sup>-1</sup>** (OH stretching -alcool); **2925, 2855 cm<sup>-1</sup>** (C-H as et s stretching CH<sub>2</sub>); **1638, 1620, 1559, 1507, 1453** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1429 cm<sup>-1</sup>** (O-H bending dans le plan alcool); **1402 cm<sup>-1</sup>** (-N=N- stretching); **1357-1337 cm<sup>-1</sup>** (-Ar-N stretching); **1190, 1167 cm<sup>-1</sup>** (-N-C- stretching) ; **1071 cm<sup>-1</sup>** (C-O stretching alcool primaire); **1044 cm<sup>-1</sup>** (C-O stretching alcool benzylique primaire); **891, 850, 810 cm<sup>-1</sup>** (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

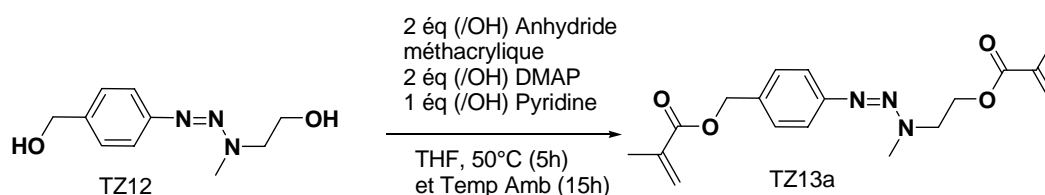
<b>TZ32 : C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b> <b>MW = 356 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>F = 131 °C</b> <b>ε(288) = 12735 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(310) = 13110 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,12	m (4H)	a et b	149,25	4
	5,14	s large (2H)	f	139,42	1
	4,38	s (4H)	c	126,99	2
	3,96	s (4H)	e	119,86	3
3,06	s (6H)	d	62,67	5	
			53,38	7	
			34,41	6	

**IR (pastille KBr) :**

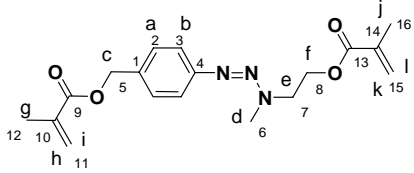
**3426 cm<sup>-1</sup>** (OH stretching -alcool); **2960, 2925, 2875 cm<sup>-1</sup>** (C-H as et s stretching); **1654, 1638, 1569, 1502, 1470** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1454 cm<sup>-1</sup>** (CH<sub>2</sub> scissoring); **1438 cm<sup>-1</sup>** (O-H bending dans le plan alcool); **1394 cm<sup>-1</sup>** (-N=N- stretching); **1351 cm<sup>-1</sup>** (-Ar-N stretching); **1207 cm<sup>-1</sup>** (-N-C stretching); **1161 cm<sup>-1</sup>** (-N-C- stretching) ; **1055 cm<sup>-1</sup>** (C-O stretching alcool benzylique primaire); **859, 842, 798 cm<sup>-1</sup>** (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

#### 6.2.4. Fonctionnalisation des aryltriazènes TZ12, TZ22 et TZ32 par des méthacrylates :

- **1-(4'-méthacrylateméthylphényl)-3-méthyl-3-(2''-méthacrylateéthyl)triaz(1)ène (TZ13a) :**



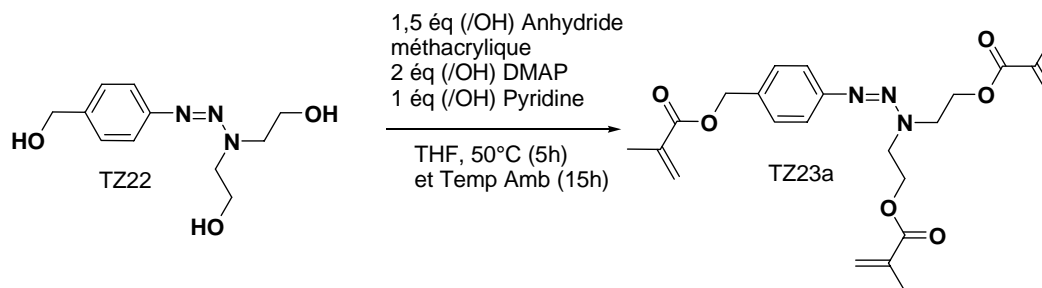
Dans un tricol de 1L préalablement séché, surmonté d'une colonne réfrigérante et équipé d'une ampoule à brome, on place 3,41g (16,31 mmol) de TZ12, 7,22 g (59,09 mmol) de DMAP, 55 mg de MEHQ. Le montage est mis sous flux d'azote pendant 5 min puis 250 mL de THF anhydre sont transférés sous courant d'azote dans le tricol *via* une canule et 2,3 mL (2,25 g, 28,43 mmol) de pyridine à l'aide d'une seringue. Le mélange est porté à 50°C et une solution de 9,4 mL (9,68 g, 59,02 mmol) d'anhydride méthacrylique (94%) dans 50 mL de THF anhydre est additionnée goutte à goutte sous vive agitation pendant 5h. Le mélange revient ensuite à température ambiante et l'agitation est arrêtée après 15h. Le mélange est concentré à moitié puis 100 mL d'Et<sub>2</sub>O sont ajoutés. Un précipité beige se forme et le brut ainsi obtenu est filtré sur célite R545. La célite est éluée au THF tant que le produit est détecté en CCM (éluant EP/Et<sub>2</sub>O/EAcé 83mL/3mL/14mL). Les filtrats sont concentrés sous pression réduite puis dissous dans 250 mL d'Et<sub>2</sub>O. La phase éthérée est extraite 6 fois avec 250 mL d'une solution aqueuse d'HCl (pH 5-6) et chaque moitié de la phase aqueuse ainsi générée est extraite 3 fois avec 150 mL d'Et<sub>2</sub>O. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. Le résidu est enfin purifié sur colonne de silice « flash » avec un éluant EP/EAcé de gradient 100-5/95-5. Après 3 chromatographies successives sur colonne, le produit TZ13 pur est obtenu sous la forme d'un solide amorphe jaune avec un rendement de 64 % (3,651 g).

TZ13a : C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MW = 345 g.mol <sup>-1</sup> (EI) m/z : 345,17 (M <sup>+</sup> ) F = 37-38 °C ε(287) = 14483 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ε(310) = 13830 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,34	m (4H)	a et b	167,67	9
	6,14	s (1H)	i	167,46	13
	6,09	s (1H)	k	150,92	4
	5,57-5,54	m (2H)	l et h	136,67	10
	5,17	s (2H)	c	136,26	14
	4,40	t (2H)	f	133,62	1
	4,04	t (2H)	e	129,24	2
	3,30	s large (3H)	d	126,51	15
	1,96	s (3H)	g	126,11	11
	1,90	s (3H)	j	121,08	3
				66,71	5
				62,89	8
			54,55	7	
			36,11	6	
			18,73-18,64	12-16	

**IR (pastille KBr) :**

**2987, 2955, 2925** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching); **1714** cm<sup>-1</sup> (C=O stretching ester conjugué); **1638** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching, conjugué avec C=O); **1608** (recouvrement), **1558, 1540, 1505, 1455** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1399** cm<sup>-1</sup> (-N=N- stretching); **1346** cm<sup>-1</sup> (-Ar-N- stretching); **1317, 1294, 1161** (large) cm<sup>-1</sup> (C-C(=O)-O stretching esters conjugués); **1123** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching ester de l'alcool benzylique); **1017** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching ester de l'alcool primaire); **814** cm<sup>-1</sup> (=C-H bending hors du plan méthacrylate); **863, 831, 781** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

○ **1-(4'-méthacrylateméthylphényl)-3-méthyl-3-(2''-méthacrylateéthyl) triaz(1)ène (TZ23a) :**



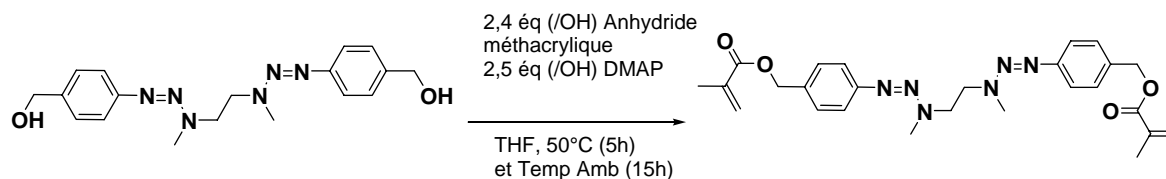
Dans un ballon tricol sec de 2L, surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule à brome, on introduit 2,5 g (10,12 mmol) de TZ22, 50 mg d'EMHQ et 7,42 g de DMAP (60,13 mmol). Le montage est mis sous courant d'azote durant 5 min puis maintenu sous atmosphère inerte. 550 mL de THF anhydre sont transférés sous courant d'azote dans le tricol *via* une canule. Le milieu est porté à 50°C et une solution de 7,2 mL d'anhydride méthacrylique (94%) (7 g, 45,43 mmol) dans 50 mL de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte pendant 4h30. Le mélange revient ensuite à température ambiante et l'agitation est arrêtée après 12h. Le brut est alors concentré et le résidu huileux est traité à l'éther éthylique sous ultrasons puis filtré. La solution récupérée est réduite jusqu'à un volume d'environ 250 mL. La phase étherée est extraite 5 fois avec 200 mL d'une solution HCl à pH 5 et chaque moitié de la phase aqueuse ainsi obtenue est traitée 2 fois avec 150 mL d'Et<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. Le produit TZ23 est obtenu sous la forme d'une huile jaune clair après chromatographie « flash » sur gel de silice avec pour éluant un mélange EP / Et<sub>2</sub>O / EAcé de gradient 100-90/ 0-2 / 0-8 ; rendement de 52 % (2,43 g).

<b>TZ23a : C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub></b> <b>MW = 443 g.mol<sup>-1</sup>.</b> <b>(EI) m/z : 443,21 (M<sup>+</sup>)</b> <b>ε(287) = 14475 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(310) = 13605 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,39	m (4H)	a et b	167,77	8
	6,14	s (1H)	h	167,60	12
	6,09	s (1H)	k	150,49	4
	5,57-5,56	m (3H)	g et j	136,78	9
	5,17	s (2H)	c	136,41	14
	4,42	t (4H)	e	134,20	1
	4,07	t (4H)	d	129,32	2
	1,96	s (3H)	f	126,57	13
	1,92	s (6H)	i	126,22	10
				121,32	3
				66,75	5
				62,55	7
				61,75	7
			54,45	6	
			46,95	6	
			18,77	11-15	

**IR (pastille KBr) :**

**2987, 2957, 2926**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretching); **1898**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H aromatique, combinaison de bendings hors du plan); **1721**  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretching ester conjugué); **1638**  $\text{cm}^{-1}$  (C=C stretching, conjugué avec C=O); **1608** (recouvrement), **1558, 1540, 1505, 1456** (recouvrement)  $\text{cm}^{-1}$  (C=C stretching cycle aromatique); **1404**  $\text{cm}^{-1}$  (-N=N- stretching); **1316, 1295, 1155** (large)  $\text{cm}^{-1}$  (C-C(=O)-O as stretching esters conjugués); **1088**  $\text{cm}^{-1}$  (O-C-C stretching ester de alcool primaire); **1031, 1010**  $\text{cm}^{-1}$  (O-C-C stretching ester alcool benzylique); **814**  $\text{cm}^{-1}$  (=C-H bending hors du plan méthacrylate); **891, 834, 781**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

o **Synthèse du 1,2-éthane-(1,1'-di(4'-méthacrylateméthyl)-phényl-3,3'-diméthyl)bistriaz(1)ène (TZ33a) :**



Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition, on place 5 g (14,04 mmol) de TZ32, 8,85 g (72,44 mmol) de DMAP et 55 mg d'hydroquinone. Le montage est mis sous courant d'azote 5 min et 600 mL de THF anhydre sont ajoutés *via* une canule. Le mélange est porté à 50°C et une solution de 10,7 mL (10,41g, 67,52 mmol d'anhydride méthacrylique) dans 50 mL de THF anhydre est additionnée pendant 4h sous vive agitation. L'agitation est poursuivie 15h à température ambiante. Le brut réactionnel est ensuite concentré puis extrait plusieurs fois avec des mélanges THF/Et<sub>2</sub>O : 40 mL/110 mL puis filtrés. Les filtrats rassemblés sont évaporés puis dissous dans 250 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est traitée au moins 5 fois avec 200 mL d'une solution aqueuse (pH 5-6 HCl, saturée NaCl) et la phase aqueuse obtenue est extraite 2 fois avec 250 mL d'Et<sub>2</sub>O. Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. Après chromatographie sur colonne de silice flash avec pour éluant un mélange EP/Et<sub>2</sub>O/EAcé de gradient 98-92 mL/ 2 mL/0-6 mL, le produit TZ32a est obtenu pur sous la forme d'un solide jaune rosé amorphe avec un rendement de 55 % (3,85g).

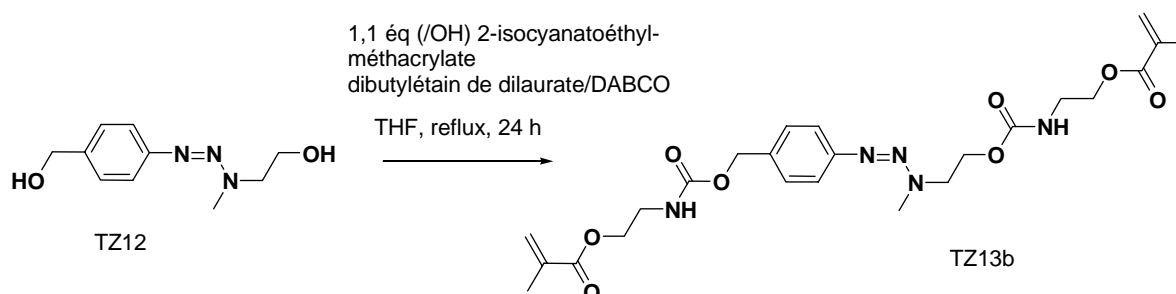
TZ33a : C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> MW = 492 g.mol <sup>-1</sup> F = 74-76°C (EI) m/z : 492,25 (M <sup>+</sup> ) ε(287) = 24036 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ε(313) = 24657 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,33	m (8H)	a et b	167,63	8
	6,14	s (2H)	h	150,90	4
	5,57	m (2H)	g	136,65	9
	5,17	s (4H)	c	133,57	1
	4,05	s (4H)	e	129,41	2
	3,25	s large (6H)	d	126,05	10
	1,95	s (6H)	f	121,04	3
				66,66	5
				54,02	7
				34,98	6
				18,69	11

**IR (pastille KBr) :**

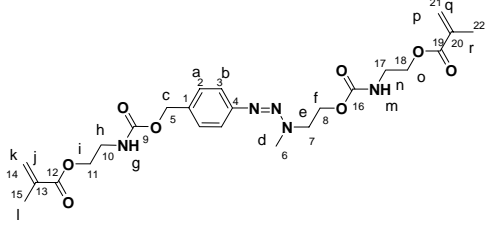
**2991, 2980, 2962, 2944, 2915**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretching); **1714**  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretching ester conjugué); **1638**  $\text{cm}^{-1}$  (C=C stretching, conjugué avec C=O); **1605** (recouvrement), **1540, 1505, 1467**  $\text{cm}^{-1}$  (C=C stretching aromatique); **1452**  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub> scissoring); **1394**  $\text{cm}^{-1}$  (-N=N- stretching); **1323, 1299, 1181** (large)  $\text{cm}^{-1}$  (C-C(=O)-O as stretching esters conjugués); **814**  $\text{cm}^{-1}$  (=C-H bending hors du plan méthacrylate); **896, 834, 757**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

### 6.2.5. Fonctionnalisation des aryltriazènes TZ12, TZ22 et TZ32 par des uréthanes méthacrylate :

- **1-(4'-(méthacrylate-(2''-aminocarbonyloxyméthyl-éthyl)-phényl)-3-méthyl-3-(oxycarbonylamino-(2'-méthacrylate-éthyl))triaz(1)ène (TZ13b) :**



Dans un tricol sec de 1L surmonté d'un réfrigérant, 4,5 g (21,53 mmol) de TZ12, 195 mg de DABCO (1,73 mmol) et 65 mg de MEHQ sont dissous sous atmosphère inerte d'azote dans 500 mL de THF anhydre transférés *via* une canule. Le mélange est porté au reflux et 7,34 g (6,7 mL, 47,35 mmol) de méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle sont ajoutés puis le mélange est agité 24h. Après concentration, le résidu visqueux est purifié par chromatographie flash sur gel de silice avec comme éluant un mélange EP / EAcé / EtOH de gradient 90-85 mL / 10 - 15mL / 2-10 mL. Le concentré est enfin lavé plusieurs fois à l'éther éthylique et TZ13b est obtenu après séchage au dessiccateur en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pendant 4h (pompe à palette) avec un rendement de 79 % (8,86 g) sous la forme d'une huile beige rosé très visqueuse (50 mg de MEHQ sont ajoutés après purification).

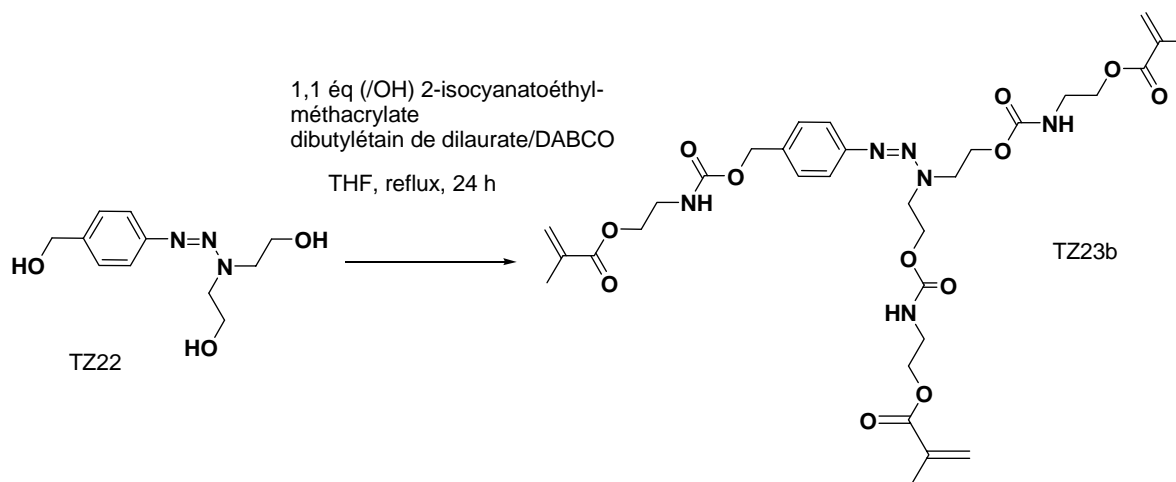
TZ13b : C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> MW = 519 g.mol <sup>-1</sup> . (LSIMS) m/z : 542,22 (519 + Na) ε(287) = 11637 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ε(310) = 11135 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,38-7,31	m (4H)	a et b	167,38	12 et 19
	6,10	s large (3H)	p et j	158,13	9
	5,57	m (3H)	q et k	156,10	16
	5,25	t large (2H)	g et m	150,55	4
	5,05	s (2H)	c	135,88	13 et 20
	4,33	t large (2H)	f	133,45	1
	4,24	m(4H)	o et i	128,89	2
	3,96	t large (2H)	e	126,02	14 et 21
	3,47	m (4H)	n et h	120,61	3
	3,32	s large (3H)	d	66,49	5
	1,92	s (9H)	l et r	63,62	11
				63,45	18
				62,47	8
				53,87	7
				40,08	10
				39,27	17
			35,58	6	
			18,18	15-22	

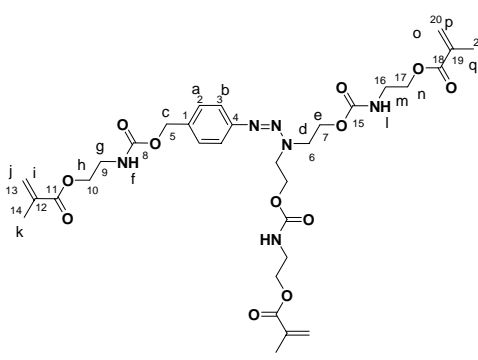
**IR (pastille NaCl) :**

**3331** cm<sup>-1</sup> (N-H stretching uréthane); **3041** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching aromatique); **2958, 2916, 2885** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching) ; **1903** cm<sup>-1</sup> (C-H aromatique, combinaison de bendings hors du plan) ; **1717** (large) cm<sup>-1</sup> (C=O stretching ester conjugué et uréthane) ; **1634** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching, conjugué avec C=O) ; **1623, 1610, 1605, 1535** (recouvrement), **1452** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching aromatique); **1535** cm<sup>-1</sup> (N-H bending) ; **1394** cm<sup>-1</sup> (-N=N- stretching); **1353** cm<sup>-1</sup> (Ar-N stretching) ; **1322, 1296, 1162** (large) cm<sup>-1</sup> (C-C(=O)-O as stretching esters conjugués); **1088** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching uréthane) ; **1041** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching ester alcool primaire) ; **814** cm<sup>-1</sup> (=C-H bending hors du plan méthacrylate); **860, 777** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

○ **1-(4'-(méthacrylate-(2''-aminocarbonyloxyméthyl-éthyl)-phényl)-3,3-di-(oxycarbonylamino-(2'-méthacrylate-éthyl))triaz(1)ène (TZ23b) :**

Le protocole est identique à celui de TZ13b avec 2,5 g de TZ22 (10,64 mmol), 140 mg de DABCO (1,25 mmol), 50 mg de MEHQ, 4 gouttes de dibutylétain de dilaurate, 5,42 mL de méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle (1,2 éq (/OH), 5,96 g, 37, 65 mmol) et 600 mL de THF anhydre. Les conditions d'éluion de la chromatographie flash sont : EP / EAcé / EtOH de gradient 70 mL / 30 mL / 5-25 mL. Le produit TZ33b est obtenu sous la forme d'une huile jaune beige avec un rendement de 67 % (4,97 g).



<b>TZ23b : C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub></b> <b>MW = 704 g.mol<sup>-1</sup>.</b> <b>(LSIMS) m/z : 727,29 (704 + Na)</b> <b>ε(287) = 13363 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(310) = 13040 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,36-7,29	m (4H)	a et b	167,95 –	11
	6,10	s large (3H)	o et i	167,76	et 18
	5,57	m (3H)	p et j	158,55	8
	5,44	t large (1H)	f	156,93	15
	5,07	s (2H)	c	150,54	4
	4,86	t large (2H)	l	136,47-	12
	4,33	t (2H)	e	136,35	et 19
	4,21	m (6H)	n et h	134,32	1
	3,97	t (2H)	d	129,41	2
	3,47	m (6H)	m et g	126,59	13 et 20
	1,92	s (9H)	k et q	121,25	3
				67,16	5
				64,15	10
				63,99	17
				62,66	7
				54,03	6
				40,60	9
			39,89	16	
			18,73	14 et 21	

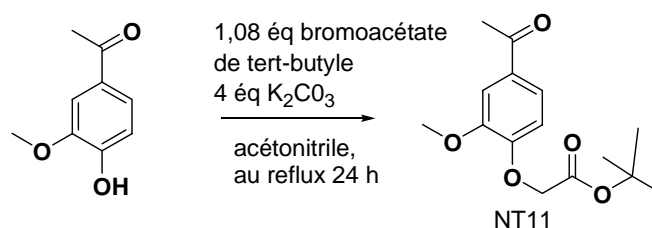
**IR (pastille KBr) :**

**3556, 3410, 3285** cm<sup>-1</sup> (N-H stretching uréthane); **2957, 2929, 2891, 2844** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching) ; **1717** (large) cm<sup>-1</sup> (C=O stretching ester conjugué et uréthane) ; **1637** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching, conjugué avec C=O) ; **1617, 1539** (recouvrement), **1454** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching aromatique); **1539** cm<sup>-1</sup> (N-H bending) ; **1405** cm<sup>-1</sup> (-N=N- stretching); **1364** cm<sup>-1</sup> (Ar-N stretching) ; **1322, 1298, 1166** (large) cm<sup>-1</sup> (C-C(=O)-O as stretching esters conjugués); **1090** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching uréthane) ; **1045** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching ester alcool primaire) ; **814** cm<sup>-1</sup> (=C-H bending hors du plan méthacrylate); **874, 856, 775** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

### 6.3. Synthèse de monomères 2-nitrobenyliques méthacrylés :

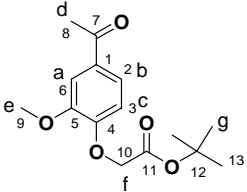
#### 6.3.1. Méthacrylate du 1-[4-(2'-(2''-méthyl-acryloyloxy)-éthoxy)-5-méthoxy-2-nitro-phényl]-éthyle (NT14)

##### o Synthèse du (4-acétyl-2-méthoxyphénoxy)acétate de tert-butyle (NT11) :

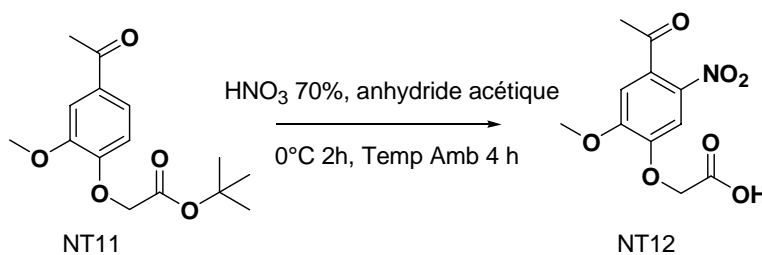


Dans un tricol sec de 1L surmonté d'un réfrigérant, on place sous atmosphère d'azote 18,97 g (114 mmol) d'acétovanillone et 63 g (456 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> préalablement séchés à l'étuve (4h, 120°C). On introduit à l'aide d'une canule 500 mL d'acétonitrile fraîchement distillé puis 20 mL de bromoacétate de tert-butyle (24 g, 123 mmol). Le milieu est porté au reflux 24 h sous bonne agitation. Après 24 h, la réaction (suivi CCM EP/EAcé 85 mL/15 mL) n'évolue plus (présence d'acétovanillone résiduelle, mais 1,4 éq de bromoacétate de tert-butyle n'a pas

amélioré le rendement sur 24 h). Le brut est alors filtré et la solution obtenue concentrée. Chaque moitié de résidu est soumise 10 min aux ultrasons dans une solution aqueuse (350 mL) saturée par  $\text{NaHCO}_3$ . 350 mL d' $\text{Et}_2\text{O}$  sont ensuite ajoutés et les phases organiques isolées après extraction. Les phases aqueuses respectives sont extraites avec 250 mL d' $\text{Et}_2\text{O}$ . Les phases étherées réunies sont séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évaporées. Le résidu obtenu est purifié par précipitations répétées à froid dans l'hexane (mélange d'isomères) à partir d'un volume minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le produit blanc filtré est lavé à l'hexane et placé à l'étude sous vide pendant 5h à température ambiante (pompe à membrane). Le composé NT11 est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 89 % (28,57 g).

<b>NT11 : <math>\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5</math></b> <b>MW = 280 <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b> <b>F = 94 °C</b>	<b>RMN <math>^1\text{H}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>)</b>			<b>RMN <math>^{13}\text{C}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>)</b>			
	$\delta$ (ppm)	multiplicité	proton	$\delta$ (ppm)	carbone	$\delta$ (ppm)	carbone
	7,53-7,50	m (2H)	a et b	196,63	7	111,75	6
	6,77-6,73	d (1H)	c	167,17	11	110,86	3
	4,65	s (2H)	f	151,52	4	82,60	10
	3,93	s (3H)	e	149,28	5	66,09	12
	2,55	s (3H)	d	131,35	1	56,01	9
	1,46	s (9H)	g	122,73	2	27,97	13
							26,18
<b>IR (pastille KBr) :</b>							
<b>2994, 2942, 2900 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-H stretching); <b>1744 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (-C=O stretching ester); <b>1699 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (-C=O stretching cétone) <b>1638, 1618, 1591, 1508, 1448 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C=C stretching cycle aromatique); <b>1280 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> ( $\text{CH}_3\text{-O-Ar}$ as stretching); <b>1249 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> ( $\text{CH}_2\text{-O-Ar}$ as stretching); <b>1164 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-C(=O)-O a stretching ester); <b>1146 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (O-C-C as stretching); <b>1082 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> ( $\text{CH}_3\text{-O-Ar}$ s stretching); <b>1030 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> ( $\text{CH}_2\text{-O-Ar}$ s stretching); <b>873, 822 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)							

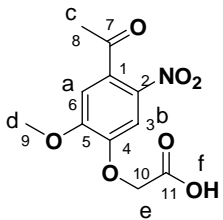
o **Acide (4-acétyl-2-méthoxy-5-nitrophénoxy)acétique (NT12) :**



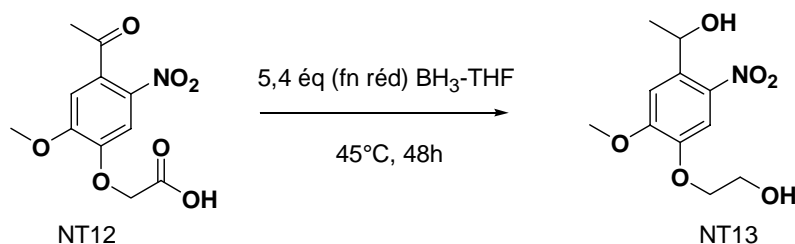
Dans un ballon tricol de 1L, surmonté d'une colonne réfrigérante et placé dans un bain glacé eau-acétone, on introduit 29,5 ml d'anhydride acétique auxquels sont ajoutés avec précaution 44,3 mL d'acide nitrique 70%. Sous vive agitation, une solution de 14,855 g (55,20 mmol) de NT11 dans 44,3 mL d'anhydride acétique est ajoutée lentement par le biais d'une ampoule à addition au milieu réactionnel pendant 10 min. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2h à 0°C et encore 4h, une fois le mélange revenu à température ambiante.



Le milieu réactionnel est alors versé dans 650 mL d'eau glacée. Le mélange obtenu est placé dans un bain d'éthanol à  $-15^{\circ}\text{C}$  (la température est maintenue proche de  $0^{\circ}\text{C}$ ) et laissé sous agitation. Après une nuit, 150 mL de 1,4-dioxane y sont ajoutés. Après apparition d'un précipité jaune, le mélange est filtré rapidement et le composé NT12 recueilli est rincé abondamment à l'eau glacée. Le filtrat est concentré et l'huile jaune très visqueuse recueillie est recristallisée plusieurs fois dans l'eau. Le produit mono-nitré NT12 est séché 15 h au dessiccateur à l'aide d'une pompe à palette en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; il est obtenu pur sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 69 % (9,95 g).

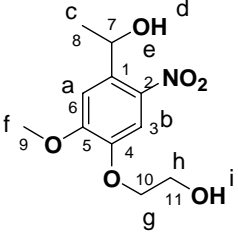
<p><b>NT12 : <math>\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_7</math></b>  <b>MW = 269 <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math>.</b>  <b>F = 168 <math>^{\circ}\text{C}</math></b></p> 	<b>RMN <math>^1\text{H}</math> (DMSO-<math>d_6</math>)</b>			<b>RMN <math>^{13}\text{C}</math> (DMSO-<math>d_6</math>)</b>	
	$\delta$ (ppm)	multiplicité	proton	$\delta$ (ppm)	carbone
	13,20	s (1H, large)	f	199,26	7
	7,58	s (1H)	b	169,40	11
	6,70	s (1H)	a	153,34	5
	4,90	s (2H)	e	147,61	4
	3,94	s (3H)	d	137,94	2
	2,52	s (3H)	c	131,71	1
				110,06	6
				108,43	3
				65,15	10
				56,65	9
				29,99	8
<b>IR (pastille KBr) :</b>					
<p><b>3556-3420, 3254 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (OH stretching <math>-\text{C}(=\text{O})\text{OH}</math>); <b>3066 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-H stretching cycle aromatique); <b>2973, 2858 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-H stretching); <b>1635, 1614, 1585, 1505, 1446 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C=C stretching cycle aromatique); <b>1525 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (<math>\text{NO}_2</math> as stretching); <b>1340 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (<math>\text{NO}_2</math> s stretching); <b>1287 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (<math>\text{CH}_3\text{-O-Ar}</math> as stretching); <b>1246 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (<math>\text{CH}_2\text{-O-Ar}</math> as stretching); <b>1082 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (<math>\text{CH}_3\text{-O-Ar}</math> s stretching); <b>1028 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (<math>\text{CH}_2\text{-O-Ar}</math> s stretching); <b>881 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-N stretching) <b>881</b> (recouvrement), <b>787, 757 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)</p>					

o **1-[4-(2'-Hydroxyéthoxy)-5-méthoxy-2-nitro-phényl]-éthanol (NT13) :**



Dans un ballon bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et préalablement séché, on introduit 5 g (18,5 mmol) de NT12. Le montage est placé sous atmosphère d'azote et 200 mL de  $\text{BH}_3\text{-THF}$  sont ajoutés. Le mélange est plongé dans un bain à  $45^{\circ}\text{C}$  sous vive agitation pendant 48h. En fin de réaction, le mélange est versé lentement dans un mélange refroidi à  $0^{\circ}\text{C}$  de 150 mL d'EtOH et 100 mL d'eau<sup>1,2</sup>. Lorsque le dégazage de la solution est terminé, le

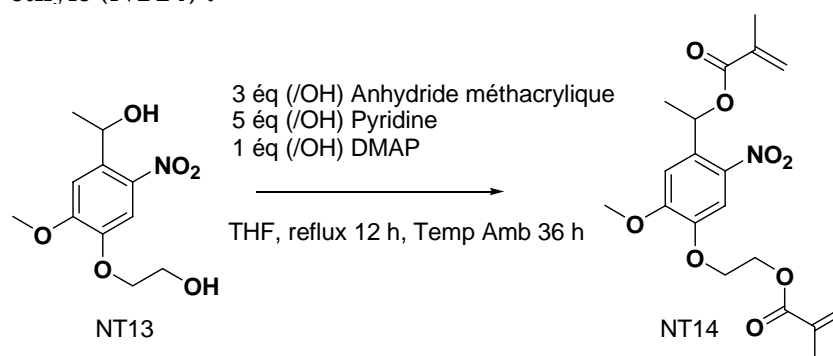
mélange est concentré sous pression réduite. Le résidu solide obtenu est extrait avec un volume minimum de MeOH additionné d'Et<sub>2</sub>O. Après concentration de la solution, le composé NT13 est purifié par chromatographie « flash » sur gel de silice (éluant EP/EAcé/EtOH de gradient 85 mL / 15 mL / 1-5 mL) et est obtenu avec un rendement de 70% (3,24 g) sous forme d'une huile jaune foncé.

<b>NT13 : C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub></b> <b>MW = 257 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>(EI) m/z : 257,08 (M<sup>+</sup>)</b> <b>ε(300) = 3609 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(344) = 3959 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,60	s (1H)	b	153,95	5
	7,32	s (1H)	a	146,71	4
	5,56	q (1H)	e	139,53	2
	4,98	b (1H)	d	137,62	1
	4,17	t (3H)	g	109,54	6
	4,00	t (3H)	h	108,87	3
	3,98	s (3H)	f	71,11	10
	2,6	b (1H)	i	65,64	7
	1,56-1,54	d (1H)	c	60,89	11
				56,37	9
				24,44	8

**IR (pastille KBr) :**

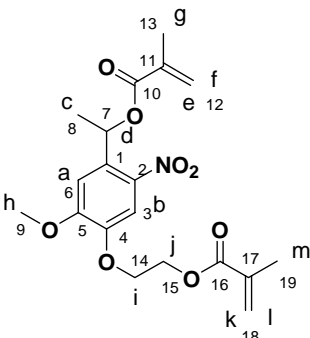
**3483** cm<sup>-1</sup> (OH stretching –alcool); **3108** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching cycle aromatique); **2973, 2931, 2858** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching); **1614, 1577, 1502, 1464** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1515** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> as stretching); **1427** cm<sup>-1</sup> (O-H bending dans le plan alcool); **1334** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> s stretching); **1269** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>-O-Ar as stretching); **1215** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-O-Ar as stretching); **1075** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>-O-Ar s stretching); **1058** cm<sup>-1</sup> (C-O stretching alcool benzylique secondaire); **1044** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-O-Ar s stretching); **1017** cm<sup>-1</sup> (C-O stretching alcool primaire); **884** cm<sup>-1</sup> (C-N stretching); **894, 802, 757** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

o **Méthacrylate du 1-[4-(2'-(2''-méthyl-acryloyloxy)-éthoxy)-5-méthoxy-2-nitro-phényl]-éthyle (NT14) :**



Dans un ballon tricol séché surmonté d'un réfrigérant, 2,311 g (9 mmol) de NT13, 2,19 g (17,9 mmol) de DMAP, 50 mg d'hydroquinone et 8,85 g (8,54 mL, 53,9 mmol) d'anhydride méthacrylique (94%) sont dissous, sous atmosphère d'azote, dans 450 mL de THF anhydre. 7,11 g (7,27 mL, 89,9 mmol) de pyridine sont ajoutés à la solution. Le mélange est porté à reflux pendant 12 h sous vive agitation, cette dernière est poursuivie à température ambiante

pendant 36 h. Le milieu est alors concentré et le brut traité par 200 mL d'acide chlorhydrique 1N et 200 mL d'Et<sub>2</sub>O. La phase étherée est extraite avec 4\*200 mL d'HCl 1N et les phases aqueuses avec 2\*150 mL d'Et<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie « flash » sur gel de silice avec comme éluant EP/EAcé de gradient 99-95/1-5. Le composé NT14 est obtenu pur sous forme d'une huile jaune pâle, rendement de 79 % (2,79 g).

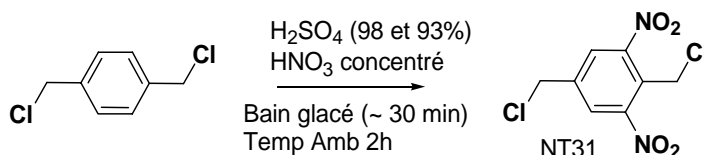
<b>NT14 : C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>0</sub><sub>8</sub></b> <b>MW = 393 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>(EI) m/z : 393,14 (M<sup>+</sup>)</b> <b>ε(296) = 4440 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(344) = 4681 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,66	s (1H)	a	167,16 -166,03	10 et 16
	7,04	s (1H)	b	154,25	5
	6,52	q (1H)	d	146,95	4
	6,18	s (1H)	e	139,67	2
	6,12	s (1H)	k	136,31	1
	5,62	m (1H)	f	135,82	17
	5,59	m (1H)	l	134,16	11
	4,52	t (2H)	j	126,24	18
	4,34	t (2H)	i	125,72	12
	3,92	s (3H)	h	110,17	6
	1,96	s (3H)	g	108,45	3
	1,94	s (3H)	m	68,69	14
	1,67-1,65	d (3H)	c	67,62	7
				62,76	15
				56,25	9
			22,01	8	
			18,28-18,24	13 et 19	

**IR (pastille KBr) :**

**3087** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching cycle aromatique, double liaison C=C) ; **2973, 2931, 2858** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching) ; **2004, 1887** cm<sup>-1</sup> (C-H aromatique, combinaison de bendings hors du plan) ; **1720** cm<sup>-1</sup> (C=O stretching) ; **1635** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching, conjugué avec C=O) ; **1614, 1580, 1502, 1454** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique) ; **1522** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> as stretching) ; **1334** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> s stretching) ; **1276** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>-O-Ar as stretching) ; **1218** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-O-Ar as stretching) ; **1164** (large) cm<sup>-1</sup> (C-C(=O)-O a stretching esters conjugués) ; **1123** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching ester de l'alcool benzylique) ; **1082** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>-O-Ar s stretching) ; **1048** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-O-Ar s stretching) ; **1017** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching ester) ; **873** (large) cm<sup>-1</sup> (C-N stretching) ; **815** cm<sup>-1</sup> (=C-H bending hors du plan méthacrylate) ; **815, 802, 757, 716** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

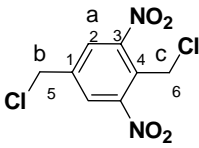
### 6.3.2. Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis(méthacryloyloxyméthyl)benzène (NT33) :

#### o 2,6-dinitro-1,4-bis(chlorométhyl)benzène (NT31) :



Dans un ballon tricol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, placé dans un bain glacé d'acétone-eau, 14,85 mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, 108,5 mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 93-94% et 171 mL d'HNO<sub>3</sub> concentré (100%) sont mélangés avec précaution. A l'équilibre thermique, 40 g de α, α'-

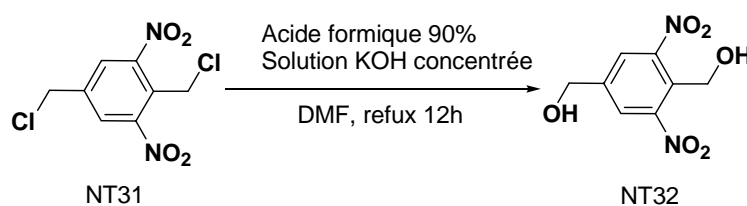
dichloro-p-xylène sont ajoutés par petites portions, sous vive agitation, pendant 30 min. Le milieu revient progressivement à température ambiante et un mélange préparé de 5,8 mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 93%, 5,8 mL d'HNO<sub>3</sub> concentré et d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% est alors additionné au milieu réactionnel sur une période 20 min. L'agitation est poursuivie vigoureusement pendant 2h à température ambiante. Un précipité d'un jaune vif en suspension dans le ballon s'est formé et le mélange est versé lentement dans un bécher contenant 1 kg de glace pilée et 500 g d'eau distillée. La formation du précipité jaune est alors complète dans un mélange liquide vert. Le précipité est filtré et lavé 3 fois avec 300 mL d'une solution saturée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puis 2 fois avec 300 mL d'eau distillée. Le brut ainsi obtenu est recristallisé dans EtOH (95%) et les fractions collectées sont finalement lavées 3 fois avec 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> complétés par 185 mL de pentane. Le composé NT31 est séché au dessiccateur en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous vide dynamique (10h) et obtenu pur avec un rendement de 70 % (42,66 g).

<b>NT31 : C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></b> <b>MW = 265 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>F = 78°C</b> 	<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	8,13	s (2H)	a	149,68	3
	5,03	s (2H)	c	141,69	1
	4,68	s (2H)	b	128,89	2
				124,74	4
				42,91	5
				35,92	6

**IR (pastille KBr) :**

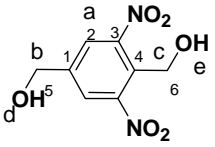
**3080, 3066 , 3023 cm<sup>-1</sup>** (C-H stretching cycle aromatique) ; **2967, 2877 cm<sup>-1</sup>** (C-H stretching) ; **1637, 1617, 1573, 1443 cm<sup>-1</sup>** (C=C stretching cycle aromatique); **1547, 1526 cm<sup>-1</sup>** (NO<sub>2</sub> as stretching); **1351 cm<sup>-1</sup>** (NO<sub>2</sub> s stretching); **878 cm<sup>-1</sup>** (C-N stretching); **896, 853, 812, 713 cm<sup>-1</sup>** (C-H bending hors du plan cycle aromatique); **681, 728 cm<sup>-1</sup>** (C-Cl stretching)

○ **2,6-dinitro-1,4-bis(hydroxyméthyl)benzène (NT32) :**

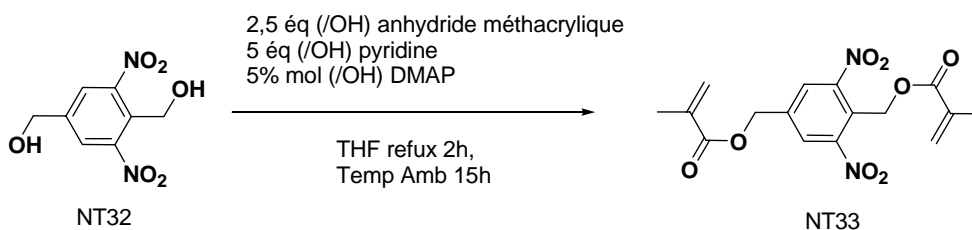


Dans un ballon tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule à addition, 30 g (115 mmol) de NT31 sont dissous à chaud dans 24 g d'acide formique 90% et 7,5 g de DMF. Une solution de potasse (17,5 g dissous dans 50 g d'eau distillée) est versée dans l'ampoule à addition. Le montage, sous atmosphère inerte d'azote, est porté au reflux (115-120°C max). La solution de potasse est additionnée goutte à goutte pendant 1h sous vive agitation puis le mélange est laissé au reflux 12h. Le milieu est alors neutralisé à pH 7-8 avec

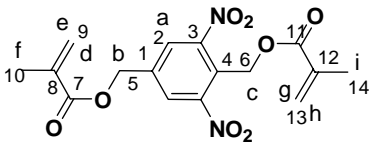
du  $\text{NaHCO}_3$  et 150 mL d'eau distillée. Le mélange est agité puis plongé dans un bain à  $0^\circ\text{C}$ . Des cristaux jaunes pâles apparaissent et sont filtrés. Le filtrat est concentré et recristallisé plusieurs fois dans l'eau distillée. Le composé NT32 obtenu pur (cristaux jaunes) est désolvaté 15h à la pompe à palette à  $30^\circ\text{C}$ . Le rendement est de 58 % (15,15 g).

<b>NT32 : <math>\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6</math></b> <b>MW = 228 <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b> <b>F = 123 <math>^\circ\text{C}</math></b> 	<b>RMN <math>^1\text{H}</math> (DMSO-<math>d_6</math>)</b>			<b>RMN <math>^{13}\text{C}</math> (Acétone-<math>d_6</math>)</b>	
	$\delta$ (ppm)	multiplicité	proton	$\delta$ (ppm)	carbone
	8,07	s (2H)	a	151,63	3
	5,69	m (2H)	d et e	146,51	1
	4,74	s (2H)	c	129,41	2
	4,63	s (2H)	b	125,59	4
				62,57	5
				57,33	6
<b>IR (pastille KBr) :</b>					
<b>3549, 3476, 3414, 3227 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (OH stretching –alcool); <b>3082 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-H stretching cycle aromatique); <b>2947, 2884 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-H stretching); <b>1638, 1617, 1482 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C=C stretching cycle aromatique); <b>1550, 1524 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> ( $\text{NO}_2$ as stretching); <b>1352 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> ( $\text{NO}_2$ s stretching); <b>1031 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-O stretching alcool benzylique secondaire); <b>891 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-N stretching); <b>906, 805, 792 <math>\text{cm}^{-1}</math></b> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)					

o **2,6-dinitro-1,4-bis(méthacryloyloxyméthyl)benzène (NT33) :**



Dans un ballon tricol de 1L sec surmonté d'un réfrigérant, 7,43 g de NT32 (32,01 mmol) et 406 mg de DMAP (3,32 mmol) sont dissous sous atmosphère inerte d'azote dans 500 mL de THF anhydre introduit par canule. 26 mL de pyridine (25,43 g, 321,46 mmol) et 26 mL d'anhydride méthacrylique (94%) (26,91 g, 164,07 mmol) sont introduits. Le mélange est porté au reflux 2h sous bonne agitation puis le milieu revient à température ambiante et est agité encore 15 h. Le mélange est alors concentré puis chaque moitié du brut ainsi obtenue est dissous dans 300 mL d' $\text{Et}_2\text{O}$  et extrait 4 fois avec 200 mL d' $\text{HCl}$  (3,5%). Les phases aqueuses respectives sont extraites 2 fois avec 200 mL d' $\text{Et}_2\text{O}$ . Toutes les phases organiques sont rassemblées, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporées. Le résidu est alors purifié par chromatographie flash sur colonne de silice avec pour éluant un mélange EP / EAcé de gradient 100 – 95 mL / 0 – 5 mL. Le produit NT33 est obtenu sous la forme d'un solide amorphe jaune pâle avec un rendement de 34 % (4,11 g).

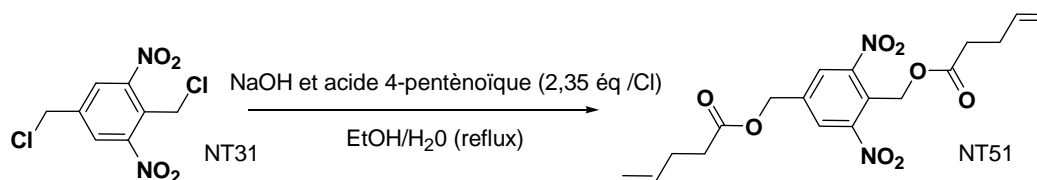
<b>NT33 : C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b> <b>MW = 364 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>(EI) m/z : 364,09 (M<sup>+</sup>)</b> <b>F = 57-59°C</b> <b>ε(323) = 778 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(310) = 643 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	8,03	s (2H)	a	167,12	11
	6,21	m (1H)	g	166,89	7
	6,01	m (1H)	d	151,58	3
	5,69	m (1H)	h	140,41	1
	5,59	s (2H)	c	135,87	12
	5,57	m (2H)	e	135,49	8
	5,53	s (2H)	b	127,90	13
	1,98	s (3H)	i	127,86	9
	1,85	s (3H)	f	127,22	12
				125,98	4
				64,15	5
				58,60	6
				18,85	14
				18,63	10

**IR (pastille KBr) :**

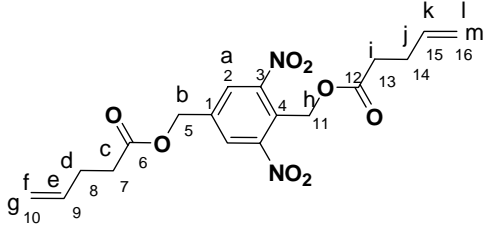
**3082, 3056** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching cycle aromatique); **2981, 2957, 2924, 2905, 2853** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching); **1726, 1711** cm<sup>-1</sup> (C=O stretching esters conjugués); **1638, 1617, 1577, 1507, 1487** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1550, 1537** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> as stretching); **1449** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> scissoring); **1354** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> s stretching); **1321, 1294, 1166** (large), **1150** (large) cm<sup>-1</sup> (C-C(=O)-O as stretching esters conjugués ); **1015** cm<sup>-1</sup> (O-C-C stretching ester alcool benzylique); **875** cm<sup>-1</sup> (C-N stretching); **937, 902, 794, 749, 729** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique); **821, 814** cm<sup>-1</sup> (=C-H bending hors du plan méthacrylates)

### 6.3.3. Synthèse du 2,6-dinitro-1,4-bis(3'-oxiranylpropionyloxyméthyl)benzène (NT52) :

#### o 2,6-dinitro-1,4-bis(pent-4'-énoyloxyméthyl)benzène (NT51) :



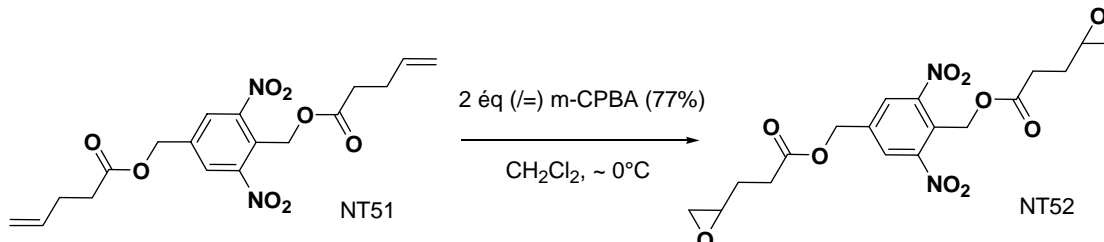
Dans un ballon tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule à brome, 3,5 mL (3,43 g, 33,95 mmol) d'acide 4-penténoïque et 1,37 g (34,25 mmol) de NaOH sont dissous dans 75 mL d'eau distillée sous bonne agitation. 75 mL d'éthanol absolu sont additionnés puis le montage est fermé, placé sous courant d'azote et porté au reflux (température bain d'huile ~ 115°C). On additionne alors par fractions, pendant 1h, 1,91 g de NT31 (7,21 mmol). Après 1h45, la température du bain descend à 100°C et y est maintenue pendant 3h30 avant de revenir à l'ambiante. Le brut réactionnel est concentré et le résidu emporté avec 300 mL d'Et<sub>2</sub>O en utilisant un bain à ultrasons. La solution est extraite 3 fois avec 200 mL d'une solution aqueuse saturée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Les phases aqueuses sont extraites 2 fois avec 200 mL d'Et<sub>2</sub>O puis les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. L'huile résiduelle est purifiée sur colonne de silice flash avec un éluant EP/EAcé de gradient 98-95/2-5. Le produit NT51 est obtenu sous la forme d'une huile orange rosé avec un rendement de 48 % (1,357 g).

<b>NT51 : C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b> <b>MW = 392 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>(EI) m/z : 392,12 (M<sup>+</sup>)</b> <b>ε(287) = 2112 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(323) = 744 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(342) = 626 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	8,01	s (2H)	a	172,18	12
	5,89-5,66	m (2H)	e et k	171,83	6
	5,50	s (2H)	b	150,71	3
	5,22	s (2H)	h	140,01	1
	5,10-5,00	m (2H)	f et m	136,19	15
	5,00-4,94	m (2H)	g et l	136,04	9
	2,57-2,50	m(2H)	i	126,64	2
	2,45-2,37	m (2H)	j	124,59	4
	2,39-2,27	m (2H)	d	115,66	16
	2,37-2,32	m (2H)	c	115,49	10
				63,32	11
				57,78	5
				33,22	13
				32,75	7
				28,67	14
				28,45	8

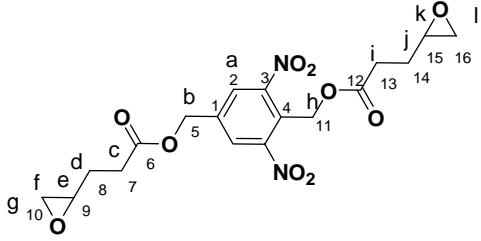
**IR (pastille KBr) :**

**3082, 3056** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching cycle aromatique/alcène); **2978, 2926, 2853** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching); **1742** cm<sup>-1</sup> (C=O stretching esters); **1643** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching alcène); **1544** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> as stretching); **1487, 1446** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1420** cm<sup>-1</sup> (C-H bending dans le plan alcène); **1352** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> s stretching); **1321, 1295, 1155** (large) cm<sup>-1</sup> (C-C(=O)-O a stretching esters); **995, 917** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan alcène); **875** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C-N stretching); **813, 725** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique);

○ **2,6-dinitro-1,4-bis(3'-oxiranylpropionyloxyméthyl)benzène (NT52) :**



Dans un ballon bicol de 50 mL, 323 mg (0,82 mmol) de NT51 sont dissous dans 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le ballon est plongé dans un bain d'éthanol refroidi à -10°C. Sous agitation, 738 mg (~ 3,29 mmol) de m-CPBA (77%) sont ajoutés. Le milieu est mis sous atmosphère inerte d'azote et agité pendant 15h. La température du mélange revient alors à température ambiante et l'agitation est poursuivie 3h. Le mélange est ensuite extrait 8 fois avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Les phases aqueuses sont extraites 2 fois avec 150 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. Le produit NT52 est obtenu sous la forme d'une huile jaune visqueuse avec un rendement de 91% (317 mg).

NT52 : C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> MW = 424 g.mol <sup>-1</sup> (LSIMS) m/z : 447,10 (524 + Na) ε(293) = 1296 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ε(323) = 697 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ε(342) = 591 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	8,03	s (2H)	a	172,49	12
	5,50	s (2H)	h	172,14	6
	5,22	s (2H)	b	151,20	3
	2,97	m (1H)	j	139,99	1
	2,91	m (1H)	e	127,06	2
	2,75	t (1H)	l	125,28	4
	2,71	t (1H)	g	63,75	5
	2,53	t (2H)	i	58,20	11
	2,51	m (1H)	l (2nd)	51,28	15
	2,46	t (2H)	c	51,12	9
	2,38	m (1H)	g (2nd)	47,20	10 et 16
	2,08-2,05-	m (1H) –	j et d	30,46	13
	1,72	m (1H) –		29,91	7
		m (2H)		27,64	14
			27,48	8	

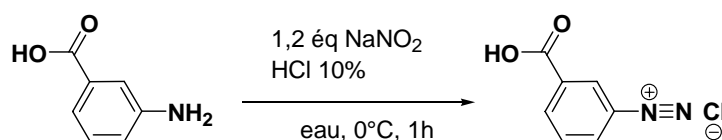
**IR (pastille KBr) :**

3088, 3062 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching cycle aromatique); 2988, 2926, 2905, 2849 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching); 1743 cm<sup>-1</sup> (C=O stretching ester); 1627, 1446 (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching alcène); 1544 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> as stretching); 1351 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> s stretching); 1302, 1277, 1165 (large) cm<sup>-1</sup> (C-C(=O)-O as stretching esters); 1255, 1236 cm<sup>-1</sup> (s stretching cycle époxyde); 916, 899, 858, 837 cm<sup>-1</sup> (as stretching cycle époxyde); 881 cm<sup>-1</sup> (recouvrement) (C-N stretching); 837, 722 cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

#### 6.4. Synthèse de poly(ester-aryltriazené)s hyper-ramifiés

##### 6.4.1. Synthèse du 1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazen(1)ène (TZ41a) :

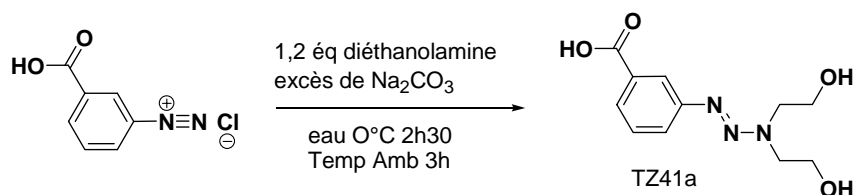
- Chlorure de diazonium de l'acide 3-aminobenzoïque :



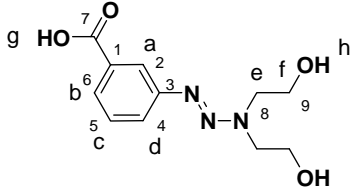
Dans un ballon bicol de 250 mL équipé d'une ampoule à brome, 10 g (73 mmol) d'acide 3-aminobenzoïque sont dissous dans 150 mL d'acide chlorhydrique 10%. Le ballon est plongé dans un bain glacé eau-acétone. Une solution aqueuse concentrée de nitrite de sodium (5,48 g (79,42 mmol)) est additionnée goutte à goutte pendant 30 min sous vive agitation. Lorsque l'addition est terminée, l'agitation est poursuivie 30 min et la température de la solution est impérativement maintenue en dessous de 2°C. La solution orange obtenue est alors conservée à -5°C avant l'étape suivante, réalisée immédiatement après.



○ **Couplage du sel de diazonium avec la diéthanolamine :**



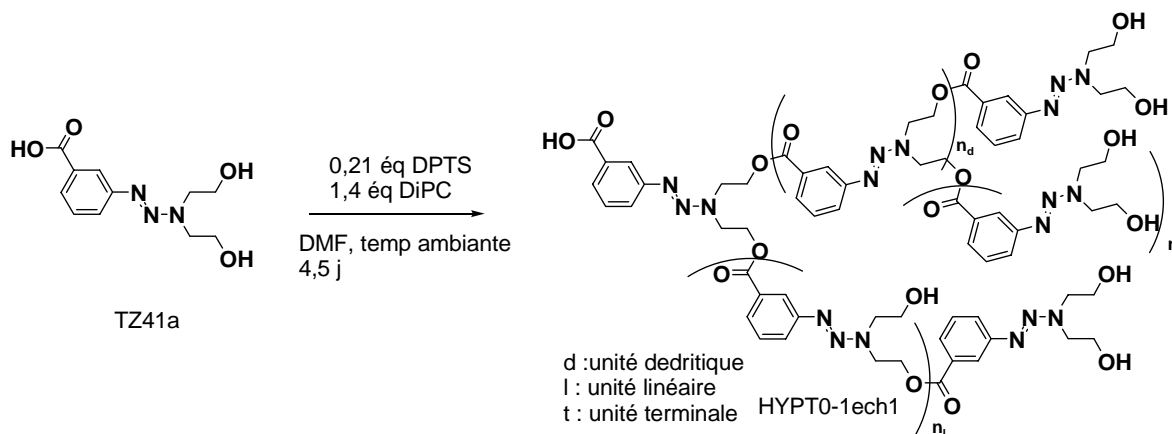
Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'une ampoule à addition, placé dans un bain glacé, 7,6 mL de diéthanolamine (79,29 mmol) et 25 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (237 mmol) sont dissous dans 100 mL d'eau. La solution de diazonium est versée au fur et à mesure dans l'ampoule à addition après filtration puis est additionnée très rapidement sous très vive agitation. Au cours de l'addition (1heure), 10 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont ajoutés pour maintenir le pH ≥ 10. Le mélange est agité à froid pendant 1h30 puis revient lentement (3h) à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré et le carbonate lavé au méthanol. Après concentration de la solution, le résidu orange est repris au méthanol et filtré. La solution obtenue est concentrée sous pression réduite et le résidu dissous dans un mélange de 250 mL de MeOH et 6 mL d'une solution aqueuse de NaOH 35%. Cette solution est agitée à température ambiante pendant 20 min avant d'être à nouveau concentrée. Le triazène, sous sa forme carboxylate de sodium, est dissous dans un volume minimum d'eau (70 mL) et la solution est placée dans un bain d'éthanol à -25°C. Sous bonne agitation et à basse température, on ajoute à cette solution 10 mL d'acide acétique 15%. Le mélange est ensuite acidifié par ajouts successifs de petites quantités (~ 2 mL) d'acide chlorhydrique concentré (35%). Le pH de la solution est ramené à 4 (diminution lente entre pH 5 et 4) où un précipité jaune se forme et prend la solution en masse. Ce précipité est rapidement filtré sous pression réduite et lavé 5 fois à l'eau glacée. La pression réduite est maintenue tant que le précipité garde son aspect brillant. Le produit obtenu (TZ41a, solide orange) est séché à température ambiante en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au dessiccateur (pompe à palette) pendant 15h, rendement 57 % (9,643 g).

TZ41a : C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MW=253 g.mol <sup>-1</sup> F = 120 °C (décomposition) ε(290) = 17888 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	12,48	s (1H)	g	167,65	7
	7,87	s (1H)	a	150,50	3
	7,69	d (1H)	b	132,53	1
	7,52	d (1H)	d	128,86	5
	7,44	dd (1H)	c	125,62	6
	4,85	s (1H, l)	h	124,18	4
	3,86	t (4H)	e	120,28	2
	3,65	t (4H)	f	59,63	9
				57,48	8
				56,54	9
			49,96	8	

**IR (pastille KBr) :**

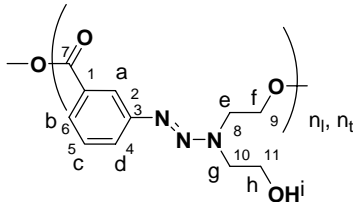
3556, 3415, 3231 cm<sup>-1</sup> (OH stretching -C(=O)OH et alcool); 2943 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching); 2099, 2028 cm<sup>-1</sup> (C-H aromatique, combinaison de bendings hors du plan); 1717 cm<sup>-1</sup> (C=O stretching acide); 1638, 1617, 1582, 1479, 1452 cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); 1424 cm<sup>-1</sup> (OH bending alcool et acide); 1380 cm<sup>-1</sup> (-N=N-stretching); 1354 cm<sup>-1</sup> (C-N stretching), 1310, 1290 cm<sup>-1</sup> (C-O stretching couplé avec C-O-H); 1260, 1244 cm<sup>-1</sup> (C-O stretching acide); 1209, 1194 cm<sup>-1</sup> (-N-C-stretching); 1086, 1068 cm<sup>-1</sup> (C-O stretching alcool); 916 cm<sup>-1</sup> (OH bending hors du plan, acide dimérisé); 868, 844, 816, 754 cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

#### 6.4.2. Synthèse du poly[1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] (HYPT0-1ech1) – Méthode 1 :



Dans un ballon tricol séché à l'étuve, passé préalablement à la flamme d'un bec Bunsen sous vide et sous flux d'azote, on introduit 6 g (23,71 mmol) de TZ41a et 1,737 g (0,25 éq, 5,9 mmol) de DPTS (tosylate du 4-(N,N-diméthyl-aminopyridinium), préparé selon la méthode de Moore et Stupp<sup>3</sup>, puis 26,4 mL de DMF anhydre sont ajoutés sous atmosphère inerte d'azote. Sous agitation et à température ambiante, 5,25 mL (4,19 g, 33,2 mmol) de N,N'-diisopropylcarbodiimide sont additionnés au milieu réactionnel à l'aide d'un pousse seringue sur une demi-journée puis le mélange est agité pendant 4 jours et demi.

En fin de réaction, le précipité d'urée est filtré. Le polymère est ensuite précipité en versant la solution dans un mélange glacé de 50 mL (10% MeOH/ 90% H<sub>2</sub>O). Un précipité rose foncé se forme immédiatement. Après décantation, le mélange liquide surnageant est éliminé et le précipité est lavé plusieurs fois comme précédemment. A température ambiante, le polymère est lavé 3 fois avec 100 mL de MeOH et 8 fois avec 200 mL d'eau sous ultrasons. Le produit obtenu est ensuite placé dans une étuve sous vide à 35°C pendant 24h. Une poudre rouge foncé (légèrement brune) est obtenue avec un rendement de 43 % (2,39 g).

<b>HYPT0-1ech1</b> <b>M<sub>n</sub>= 1143 g/mol, M<sub>w</sub>=1434 g/mol,</b> <b>T<sub>g</sub>=60,5 °C, T<sub>d</sub>=135°C</b> <b>ε(290) = 24010 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	<b>RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	prot.	δ (ppm)	carbone
	7,82	m(1H)	a	165,48	7
	7,64	m(1H)	b	150,74-150,37	3
	7,48	m(1H)	d	130,16	1
	7,32	m(1H)	c	129,09	5
	4,86	s large (1H)	i	126,05-125,79-125,46	6
	4,53	m(2H)	f	124,92	4
	4,16	m(2H)	e	120,88-120,60-120,38	2
	3,83	m(2H)	g	62,76-60,83	9
	3,65	m(2H)	h	59,65-56,50	11
				57,57-50,06	10
				53,60-46,01	8

**IR (pastille KBr) :**

**3549, 3497, 3414** cm<sup>-1</sup> (stretching OH alcool); **3179, 3136** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching cycle aromatique); **2968, 2916, 2875** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching); **1717** cm<sup>-1</sup> (C=O stretching ester); **1638, 1618, 1560, 1488, 1456** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1420** cm<sup>-1</sup> (OH bending) ; **1385** cm<sup>-1</sup> (-N=N- stretching); **1261, 1202** (recouvrement), **1161** (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C-O stretching ester); **1109** cm<sup>-1</sup> (C-O stretching ester) ; **1075** cm<sup>-1</sup> (C-O stretching alcool); **874, 810, 755** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

### 6.4.3. Synthèse du sodium du 1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] (TZ41b) :

La synthèse du TZ41b est effectuée selon les étapes décrites en 6.4.1 sans retour à la forme acide. 20 g (146 mmol) d'acide 3-aminobenzoïque en solution dans 46,6 mL HCl 35% et 100 mL d'eau distillée, 10,56 g (1,05 éq, 152 mmol) de NaNO<sub>2</sub> sont utilisés pour la préparation du sel de diazonium. Le couplage est réalisé avec 15,19 g (1 éq, 144 mmol) de diéthanoline et 79 g (745 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A la fin de l'étape de couplage, le mélange est filtré et l'excès de carbonate de sodium lavé au méthanol. Le filtrat est concentré et traité plusieurs fois avec un volume minimum de méthanol suivi d'une série de filtrations/concentrations des solutions/relavage au méthanol jusqu'à élimination de l'excès de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou de NaHCO<sub>3</sub>.

Deux variantes ont été suivies à ce stade :

- Le composé TZ41b est utilisé sans purification ultérieure dans l'étape suivante (Méthode 2)

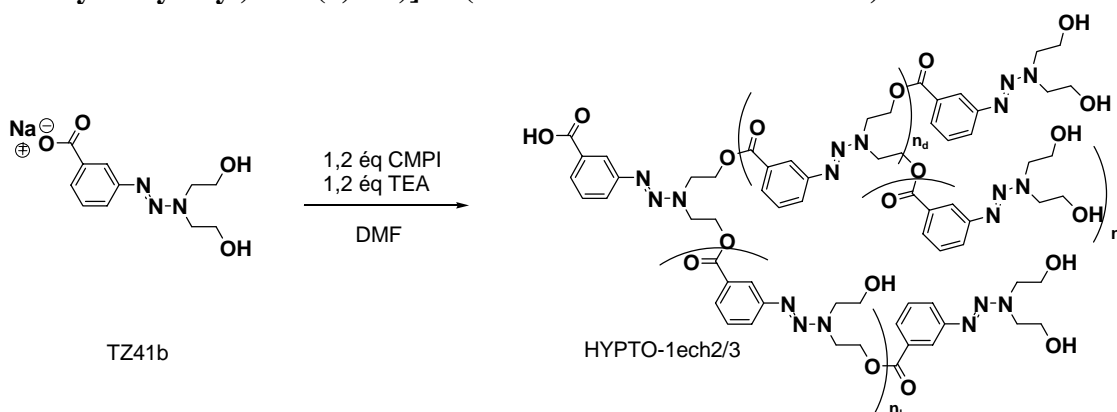
- Le composé TZ41b subit le traitement final suivant (Méthode 2') : le résidu très visqueux obtenu est lavé 3 fois avec 200 mL de THF et 2 fois avec 200 mL d'acétone avant d'être séché sous pression réduite. Le sel de sodium de l'acide carboxylique triazène TZ41b est obtenu pur (poudre jaune), rendement 100%.

TZ41b : C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>4</sub> MW=275 g.mol <sup>-1</sup> F = 153°C(décomposition) ε(289) = 9411 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	7,89	s (1H)	a	170,53	7
	7,70	d (1H)	b	149,79	3
	7,25	m (2H)	c et d	140,50	1
	5,14	m large (2H)	h	127,43	5
	3,83	t (4H)	e	126,02	6
	3,61	t (4H)	f	121,01	4
				120,75	2
				59,85	9
				57,17	8
				57,02	9
			49,73	8	

**IR (pastille KBr) :**

3424 cm<sup>-1</sup> (OH stretching alcool); 2957 cm<sup>-1</sup> (C-H stretching); 1638 cm<sup>-1</sup> (C=O as stretching anion carboxylate); 1555, 1456 (recouvrement) cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); 1435, 1384 cm<sup>-1</sup> (C=O s stretching anion carboxylate); 1384 cm<sup>-1</sup> (-N=N- stretching); 1171cm<sup>-1</sup> (-N-C-stretching); 1062 cm<sup>-1</sup> (C-O stretching alcool); 777 cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

#### 6.4.4. Synthèse du poly[1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] (HYPT0-1ech2/HYPT0-2ech3) – Méthode 2/2'



Les Méthodes 2 et 2' diffèrent l'une de l'autre par le stade de purification du composé TZ41b. Le composé TZ41b n'ayant pas subi de lavage final (cf 6.4.3) conduit après polycondensation au composé HYPT0-1ech2 tandis que le composé TZ41b ayant subi un lavage final conduit après polycondensation au composé HYPT0-1ech3. Toutes les autres conditions opératoires sont semblables et nous ne décrirons qu'à titre d'exemple la synthèse de HYPT0-1ech2.

Dans un ballon tricol de 500 mL préalablement séché et plongé dans un bain glacé, 53,12 g (~ 193 mmol) de TZ41b sont dissous dans 48 mL de DMF anhydre et 55 mL (39,9 g, 394 mmol) de TEA distillée sont introduits sous atmosphère d'azote et sous agitation magnétique. 60 g (234 mmol) de CMPI sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel par portions sous atmosphère inerte. Lorsque l'addition est terminée, le bain de glace est enlevé, 20 mL de DMF anhydre supplémentaires et 20 mL (143 mmol) de TEA distillée sont ajoutés et le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 4 jours.

Le mélange réactionnel visqueux de couleur brune est concentré sous pression réduite puis extrait plusieurs fois avec un volume minimum d'acétone (sous ultrasons) que l'on complète avec un excès d'éther éthylique. Après décantation, le liquide surnageant est éliminé et le résidu de nouveau extrait. Lorsque le liquide d'extraction devient très peu coloré, le brut est exclusivement extrait à l'acétone, puis au méthanol et enfin à l'eau. Le résidu brun solide isolé est séché dans un dessiccateur en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le poly(ester-aryltriazène) HYPT0-1ech2 est obtenu avec un rendement 13 % (4,608 g) par rapport à l'acide 3-aminobenzoïque.

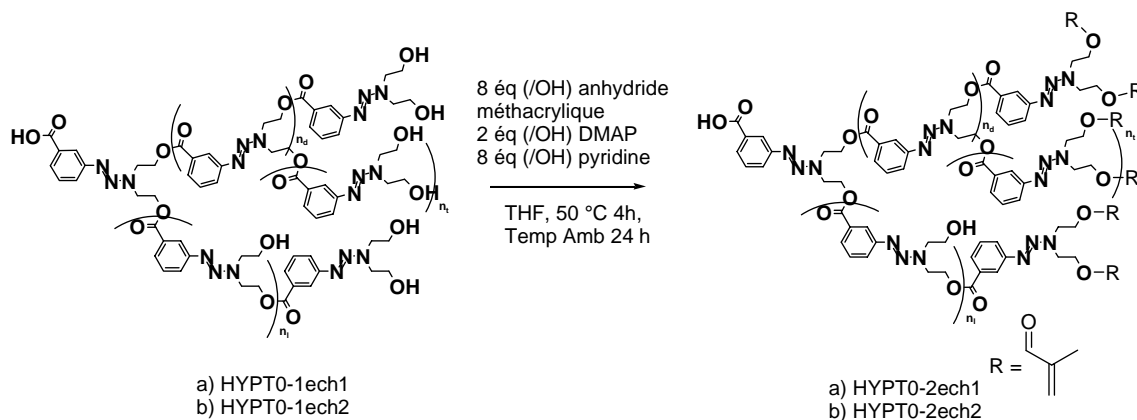
*Les données physico-chimiques (RMN et IR) de HYPT0-1ech2 sont identiques à celles de HYPT0-1ech1 (cf 6.4.2). Les masses molaires, les propriétés thermiques et d'absorption électronique (UV/Vis) sont données dans le tableau (6-1) ci-dessous.*

Composé	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	ε(290) L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
HYPT0-1ech2	1440 <sup>a</sup>	2412 <sup>a</sup>	60,3	148,3	28577
HYPT0-1ech3	1514 <sup>b</sup>	1930 <sup>b</sup>	41	150,3	34805

Tableau (6-1) : <sup>a</sup>Masses molaires estimées à partir des masses du polymère fonctionnalisé HYPT0-2ech2,

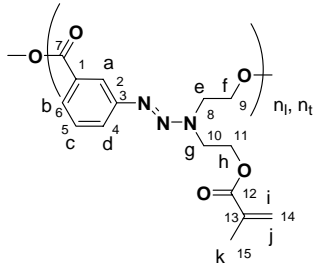
<sup>b</sup>Masses Molaires déterminées par SEC dans le DMF calibrée par rapport aux PS linéaires standards

#### 6.4.5. Fonctionnalisation des extrémités des poly[1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)] par des méthacrylates (HYPT0-2ech1/HYPT0-2ech2) :



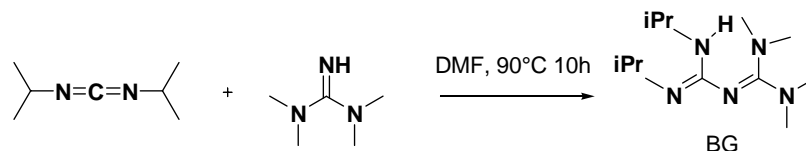
Les protocoles de synthèse des prépolymères HYPT0-2ech1 et HYPT0-2ech2, respectivement à partir de HYPT0-1ech1 et de HYPT0-1ech2, sont identiques. Nous décrivons ici la préparation de HYPT0-2ech2.

Dans un ballon tricol sec de 1L surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition, 2,68 g de HYPT0-1ech2 (11,40 mmol unité répétitive), 2,78 g (22,80 mmol) de DMAP et 40 mg de MEHQ sont dispersés, après un dégazage de 5 min sous courant d'azote, dans 400 mL de THF anhydre. 7,4 mL de pyridine (7,21 g, 91,23 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange est porté à 50°C, puis une solution de 14,4 mL d'anhydride méthacrylique (94%) dans 50 mL de THF anhydre est additionnée goutte à goutte pendant 4h sous bonne agitation. Le milieu réactionnel, revenu à température ambiante, est maintenu sous agitation pendant 24h. Le volume du brut réactionnel est concentré (1/2) puis filtré sur célite R 545 (éluant éther éthylique puis THF). Après ajout de 10 mg de BHT, la solution jaune orangé est concentrée à l'évaporateur rotatif. Le brut est repris avec 200 mL de CHCl<sub>3</sub> et extrait 10 fois avec 150 mL d'une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> saturée. Les phases aqueuses résultantes sont traitées 2 fois avec 300 mL de CHCl<sub>3</sub>. Le brut est ensuite extrait 10 fois avec 150 mL d'une solution aqueuse (HCl, pH 5) et les phases aqueuses générées 2 fois avec 200 mL de CHCl<sub>3</sub>. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. Le produit obtenu est lavé à l'éther éthylique et séché sous pression réduite pendant 5h (pompe à palette). Le polymère fonctionnalisé HYPT0-2ech2 est obtenu sous la forme d'un solide beige foncé avec un rendement de 45 % (1,38 g).

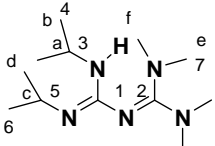
<b>HYPT0-2ech1</b> : M <sub>n</sub> =1334 g/mol, M <sub>w</sub> =1645 g/mol, T <sub>d</sub> = 137,1°C ε(290) = 11508 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> <b>HYPT0-2ech2</b> : M <sub>n</sub> =1652 g/mol, M <sub>w</sub> =2767 g/mol, T <sub>d</sub> =158°C ε(290) = 11508 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )		
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone	
	8,03	m (1H)	a	167,51-166,75	12-7	
	7,76	m (1H)	b	151,44-150,79	3	
	7,57	m (1H)	d	136,27	13	
	7,33	m (1H)	c	130,89	1	
	6,07	s (1H)	i	129,68-129,41	5	
	5,54	s (1H)	j	127,43	6	
	4,59	m (2H)	f	126,65	4	
	4,41	m (2H)	h	126,01	14	
	4,12	m (2H)	e	122,46	2	
	4,08	m (2H)	g	62,66-61,78	9 et 11	
	1,89	m (3H)	k	54,56-47,25	8 et 10	
	<b>IR (pastille KBr) :</b>					
	<b>2995, 2952, 2816</b> cm <sup>-1</sup> (C-H stretching); <b>1719</b> cm <sup>-1</sup> (C=O stretching ester); <b>1635</b> cm <sup>-1</sup> (C=C stretching, conjugué avec C=O); <b>1619, 1561, 1490, 1455</b> (recouvrement) cm <sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); <b>1322, 1298, 1265, 1160</b> cm <sup>-1</sup> (C-C(=O)-O a stretching esters); <b>1107</b> cm <sup>-1</sup> (O-C-C as stretching ester); <b>875, 753</b> cm <sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique); <b>806</b> cm <sup>-1</sup> (=C-H out of plane bending méthacrylate)					

### 6.5. Synthèse de prépolymères hyper-ramifiés photosensibles à structure contrôlée cœur / écorce poly(ester-aryltriazène)/ poly(BisMPA):

- 1,1-diméthyl-2-N,N'-diisopropylacetamidine-3,3-diméthylguanidine (BG):



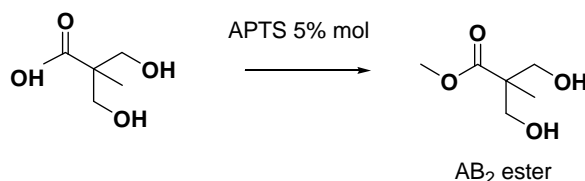
Dans un ballon monocol de 100 mL, on introduit 5 g (43,41 mmol) de 1,1,3,3-tétraméthylguanidine et 5,47 g (43,34 mmol) de N,N'-diisopropyl-carbodiimide. Sous agitation magnétique et sous atmosphère inerte d'azote, on ajoute 20 mL de DMF. Le mélange est porté à 90°C et agité pendant 10h. Le mélange est ensuite concentré à l'évaporateur rotatif et le produit BG est obtenu pur après recristallisation dans Et<sub>2</sub>O sous la forme d'un solide amorphe jaune avec un rendement de 92% (9,63 g).

<b>BG : C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub></b> <b>MW= 241 g.mol<sup>-1</sup></b> <b>F = 72°C</b> 	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	3,79	s large (1H)	f	164,05-157,56	1 et 2
	3,38	m (2H)	a et c	44,88-42,76	3 et 5
	2,87	s (12H)	b et d	40,07	7
	1,18	m (12H)	e	23,34 et 23,19	4 et 6

**IR (pastille KBr) :**

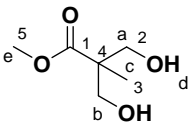
**3482, 3352 cm<sup>-1</sup>** (N-H stretching); **2972, 2934, 2878 cm<sup>-1</sup>** (C-H stretching); **1602, 1540 cm<sup>-1</sup>** (C=N stretching ester); **1467, 1426, 1388, 1342 cm<sup>-1</sup>** (CH<sub>3</sub> bending); **1172, 1128, 1084 cm<sup>-1</sup>** (C-N stretching)

- Ester de méthyle de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (AB<sub>2</sub> ester) :



Dans un ballon bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, 5 g (37,27 mmol) de Bis-MPA et 354 mg (1,86 mmol) d'APTS monohydrate sont dissous dans 250 mL de MeOH. Le mélange est porté au reflux pendant 12h puis concentré à l'évaporateur rotatif. L'huile résiduelle est dissoute dans 250 mL d'Et<sub>2</sub>O où sont ajoutés 10 g de carbonate de sodium (94,34 mmol): le mélange est agité à température ambiante pendant 10 min puis filtré. La solution d'Et<sub>2</sub>O est ensuite extraite 3 fois avec 100 mL d'une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>

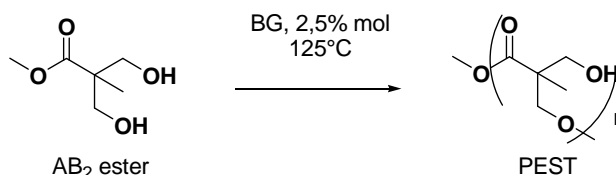
avant d'être évaporée. Le produit est obtenu sous la forme d'huile incolore avec un rendement de 89 % (4,93 g).

<b>AB<sub>2</sub> ester : C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub></b> <b>MW= 148 g.mol<sup>-1</sup></b> 	<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	3,93-3,74	dd (4H)	a et b	176,32	1
	3,77	s (3H)	e	67,25	2
	3,80	s large (2H)	d	52,51	5
	1,06	s(3H)	c	49,80	4
				17,63	3

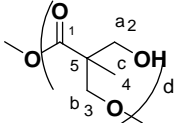
**IR (pastille NaCl) :**

**3387 cm<sup>-1</sup>** (OH stretching); **2951, 2885 cm<sup>-1</sup>** (C-H stretching); **1717 cm<sup>-1</sup>** (C=O stretching ester); **1461 cm<sup>-1</sup>** (CH<sub>2</sub> scissoring); **1436, 1325 cm<sup>-1</sup>** (OH bending); **1383, 1374 cm<sup>-1</sup>** (CH<sub>3</sub> bending); **1300, 1229, 1142 cm<sup>-1</sup>** (C-C(=O)-O a stretching ester); **1046 cm<sup>-1</sup>** (C-O stretching alcool); **771-668 cm<sup>-1</sup>** (OH bending hors du plan)

○ **Poly(Bis-MPA) à partir de l'ester de méthyle du Bis-MPA (PEST) :**



Dans un ballon monocol sec de 10 mL, on introduit 1 g (6,75 mmol) de AB<sub>2</sub> ester et 25 mg de biguanidine BG sous agitation magnétique. Le milieu est placé sous pression réduite (4 mm Hg) et est porté progressivement à 125°C pendant 2h. L'agitation est ensuite maintenue à 125°C pendant 10h où on note que la viscosité a très fortement augmenté (agitation magnétique très ralentie). Le brut réactionnel est ramené à température ambiante et donne un solide amorphe. Le brut est repris 20 fois avec le volume minimum d'acétone nécessaire pour gonfler le polymère réprécipité par ajouts d'Et<sub>2</sub>O. Le solide blanc obtenu par précipitation est filtré et désolvaté dans un dessiccateur en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous pression réduite pendant 20h. PEST est obtenu sous la forme d'un solide blanc amorphe, rendement 76 % (602 mg).

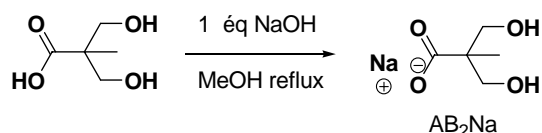
<b>PEST</b> <b>M<sub>n</sub> = 1253 /mol, M<sub>w</sub> = 1480 g/mol,</b> <b>T<sub>g</sub> = -4,5 °C, T<sub>d</sub> &gt; 240°C</b> 	<b>RMN <sup>1</sup>H (Acétone -d<sub>6</sub>)</b>			<b>RMN <sup>13</sup>C (Acétone-d<sub>6</sub>)</b>	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	4,27	m (2H)	b	174,8	1
	4,02	m (1H)	d	66,99	2
	3,68	m (2H)	a	66,05	3
	1,32-	m (3H)	c	51,99-51,19-	5
	1,21-1,14			48,29	
				18,90-18,53-	4
				18,18	



**IR (pastille KBr) :**

**3551, 3415**  $\text{cm}^{-1}$  (OH stretching); **2985, 2891**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretching); **1733**  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretching ester); **1473**  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub> scissoring); **1403, 1309**  $\text{cm}^{-1}$  (OH bending); **1388**  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>3</sub> bending); **1309, 1233, 1131**  $\text{cm}^{-1}$  (C-C(=O)-O a stretching ester); **1046**  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretching alcool); **765-668**  $\text{cm}^{-1}$  (OH bending hors du plan)

o **Sel de sodium de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (AB<sub>2</sub>Na) :**



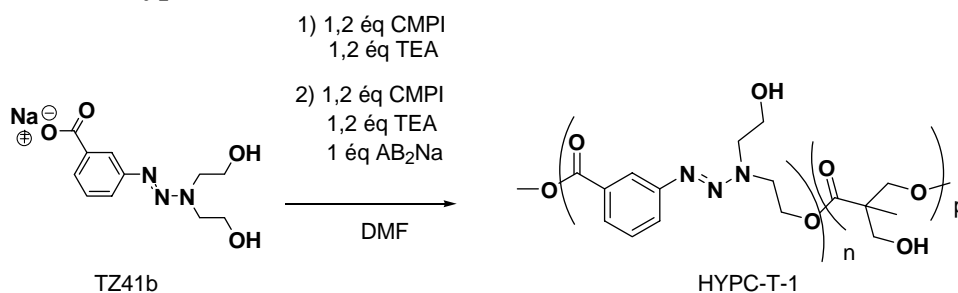
Dans un ballon monocol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, 15,6 g (116 mmol) d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique et 4,65 g (116 mmol) de NaOH anhydre sont dispersés dans 300 mL de méthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 1h30 puis concentré et séché au dessiccateur en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pompe à palette) pendant une nuit. Le sel de sodium de l'acide 2,2-bishydroxyméthylpropionique AB<sub>2</sub>Na est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif.

AB <sub>2</sub> Na : C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NaO <sub>4</sub> MW=156 g.mol <sup>-1</sup> F = 204°C	RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	5,32	m large (2H)	c	181,24	1
	3,22-3,38	m (4H)	a	65,75	4
	0,92	s ( 3H)	b	47,20	2
				18,74	3

**IR (pastille KBr) :**

**3410, 3294**  $\text{cm}^{-1}$  (OH stretching); **2966, 2924, 2860**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretching); **1575**  $\text{cm}^{-1}$  (C=O as stretching anion carboxylate); **1470, 1453**  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub> scissoring); **1436, 1321**  $\text{cm}^{-1}$  (OH bending); **1406**  $\text{cm}^{-1}$  (C=O s stretching anion carboxylate); **1362**  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>3</sub> bending); **1026, 1005**  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretching alcool); **660**  $\text{cm}^{-1}$  (OH bending hors du plan)

o **Poly(1-(3'-(carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triaz(1)ène)-co-BisMPA) à structure hyper-ramifiée (HYPC-T-1):**

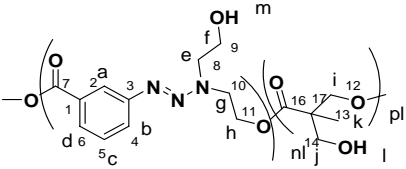
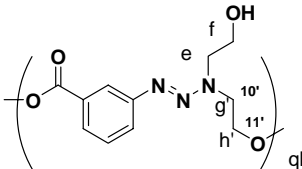


Dans un ballon tricol sec de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule à addition secs, on introduit 7,73 g (26,25 mmol) de TZ41b et 8,04 g (31,50 mmol) de CMPI dans l'ampoule à addition. Le montage est dégazé pendant 10 min sous courant d'azote. 20 mL de DMF anhydre sont alors ajoutés dans le milieu réactionnel et 65 mL dans l'ampoule à addition. Le montage est placé dans un bain de glace et on additionne la solution de CMPI dans le DMF au goutte à goutte pendant 10 min. 65 mL de DMF sont à nouveau injectés dans l'ampoule à addition pour emporter le CMPI restant et la solution est additionnée pareillement. 4,4 mL de TEA (3,18 g, 26,25 mmol) sont ajoutés à l'aide d'une seringue. Après 30 min, le bain de glace est retiré et le mélange est agité pendant 80h à température ambiante.

En vue de synthétiser un second bloc de poly(Bis-MPA), la quantité de  $AB_2Na$  nécessaire à la fabrication de la première génération de BisMPA est additionnée sur une période totale de 12h en 5 portions à des intervalles de temps réguliers. A chaque addition, on ajoute 824 mg (5,28 mmol) de  $AB_2Na$  ainsi que 0,8 mL (580 mg, 5,75 mmol) de TEA au milieu réactionnel à température ambiante. Lorsque le dernier ajout de la première génération a été effectué, le milieu est maintenu sous agitation pendant 6h puis la synthèse de la deuxième génération de BisMPA est entreprise sur une nouvelle période de 12h en additionnant en 5 fractions des quantités doubles de réactifs. Lorsque le dernier ajout a été effectué, le mélange est agité 8h avant d'être concentré sous pression réduite en maintenant la température en dessous de 40°C.

Le mélange brun visqueux obtenu est alors traité par addition de 500 mL d'eau distillée. Après décantation, la solution surnageante est éliminée et on ajoute à nouveau 500mL d'eau distillée et le mélange est placé dans un bain à ultrasons pendant 10 min. On répète l'opération tant que la solution aqueuse n'est pas limpide. Le produit pâteux est alors lavé intensivement à l'acétate d'éthyle, au THF et enfin à l'éther éthylique avant d'être désolvaté dans un dessiccateur en présence de  $P_2O_5$  pendant 24h. Le copolymère HYPC-T-1 est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 32 % (4,96 g), calculé par rapport à la quantité d'acide 3-aminobenzoïque (3,6 g, 26,25 mmol).

*Les caractéristiques physico-chimiques de HYPC-T-1 sont rassemblées dans le tableau ci-contre. Le recouvrement de nombreux pics dans le spectre RMN  $^1H$  rend difficile l'intégration des signaux. Etant donné la structure copolymère hyper-ramifiée, nous considérerons deux motifs principaux simplifiés (représentation des maillons linéaires  $-nl,pl,ql-$ ) faisant apparaître une estérification des  $AB_2$  triazéniques « cœur » soit par un autre  $AB_2$  triazénique soit par un  $AB_2Na$  constituant la coquille inerte.*

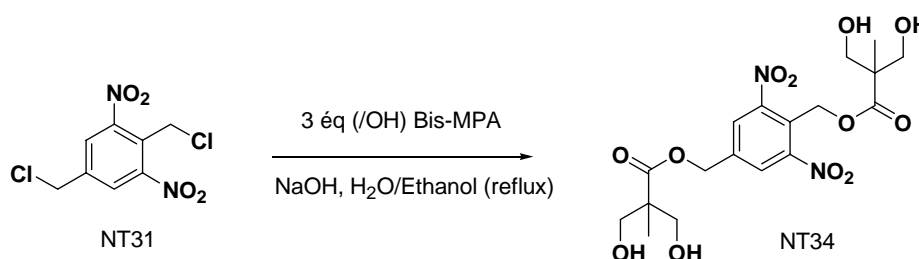
HYPC-T-1 $M_n = 1581 \text{ g/mol}$ , $M_w = 2172 \text{ g/mol}$ , $T_g = 10^\circ\text{C}$ , $T_d = 157^\circ\text{C}$ $\epsilon(287) = 31153 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	RMN $^1\text{H}$ (DMSO- $d_6$ )			RMN $^{13}\text{C}$ (DMSO- $d_6$ )	
	$\delta$ (ppm)	multiplicité	prot.	$\delta$ (ppm)	carb.
	7,82-7,64-7,52-7,43	m (4H)	a,b,c,d	173,01-171,78-171,48	16
	4,83	m (1,4H)	m	165,61-165,26	7
	4,53	m (2H)	h'	150,95-150,54	3
	4,36	m (1,2H)	h	130,30	1
	4,13	m (4,8H)	g', i, l	129,89	5
	3,84	m (2,5H)	e, g	126,42-125,95-	6
	3,66	m (2H)	f, j	125,66	
	3,43	m (4H)	j	124,95	4
	1,23-115-1,06	m (6H)	k	121,08-120,08-120,55	2
				65,86-65,02	12
				63,78	14
				62,85-60,85	11,11'
				59,81-56,67	9
				57,68-50,20	8
			53,67-45,61	10,10'	
			50,36-48,34-46,33	17	
			17,53-17,21-17,12-16,88-16,47	13	

**IR (pastille KBr) :**

**3566, 3410, 3234**  $\text{cm}^{-1}$  (OH stretching alcool); **2943, 2881**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretching); **1729**  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretching ester); **1636, 1615, 1454** (recouvrement)  $\text{cm}^{-1}$  (C=C stretching cycle aromatique); **1408**  $\text{cm}^{-1}$  (OH bending); **1382**  $\text{cm}^{-1}$  (-N=N- stretching); **1273, 1159** (recouvrement)  $\text{cm}^{-1}$  (C-C(=O)-O a stretching ester); **1127**  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretching ester); **1070, 1050**  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretching alcool); **878, 811, 754**  $\text{cm}^{-1}$  (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

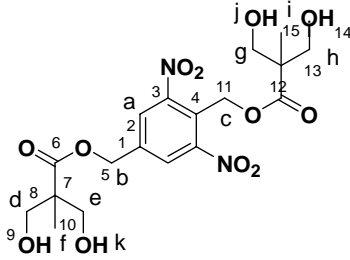
## 6.6. Synthèse de poly(bisMPA) à cœur 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène $\omega$ -méthacrylate, $\omega'$ -4-terbutylbenzoate

- 2,6-dinitro-1,4-bis(1',3'-dihydroxy-2'-méthylpropanoyloxyméthyl)benzène (NT34):



Dans un ballon équipé d'une ampoule à addition et surmonté d'un réfrigérant, 15,3 g (114 mmol) de Bis-MPA et 4,56 g (114 mmol) de NaOH sont dissous dans 200 mL d'eau distillée. On dissout à chaud (à l'aide d'un décapeur thermique) 5g (18,93 mmol) de NT31 dans 200 mL d'éthanol absolu. Le milieu, sous atmosphère inerte, est porté au reflux. La solution éthanolique de NT31 est additionnée pendant 1 h et l'agitation est ensuite maintenue pendant 10 h. Le mélange est alors concentré et le résidu est extrait avec un mélange MeOH/Acétone

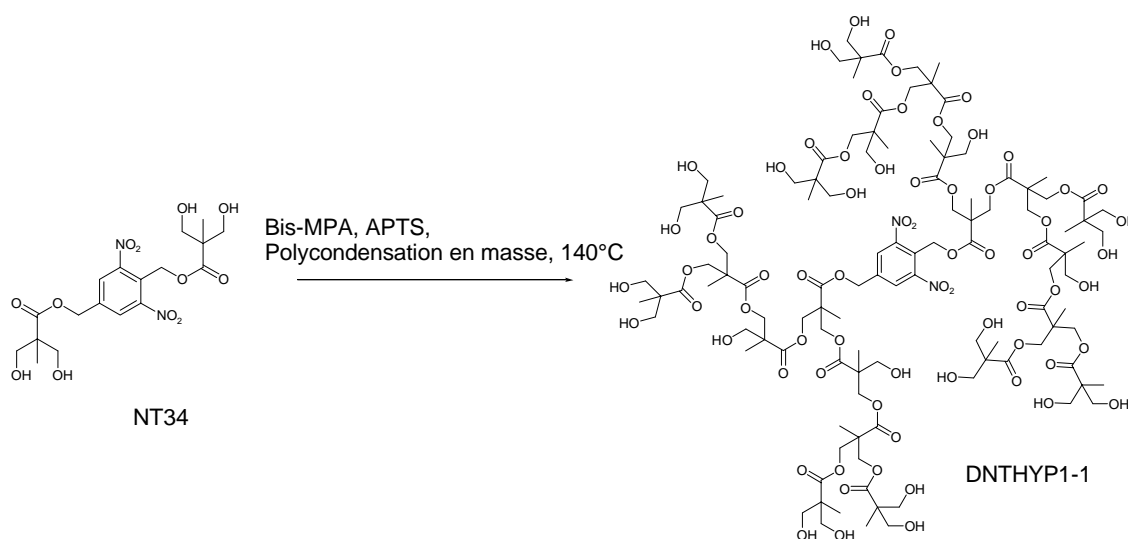
5/95. La solution est filtrée et évaporée. Le brut est purifié par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : EP/EAcé/EtOH de gradient 70 mL / 30 mL / 0-7,5 mL puis 40 mL / 60 mL / 0 – 5 mL et acétone pure). Le produit NT34 est obtenu sous la forme d'un solide jaune beige avec un rendement de 27 % (2,308 g).

<b>NT34 : C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub></b> <b>MW = 460 g.mol<sup>-1</sup>.</b> <b>(LSIMS) m/z : 463,12 (M+Na)</b> <b>ε(342) = 1301 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b> <b>ε(400) = 347 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup></b>	RMN <sup>1</sup> H (Acétone-d <sub>6</sub> )			RMN <sup>13</sup> C (Acétone-d <sub>6</sub> )	
	δ (ppm)	multiplicité	proton	δ (ppm)	carbone
	8,19	s (2H)	a	176,83	12
	5,37	s (2H)	c	176,53	7
	5,28	s (2H)	b	153,20	3
	4,11	m (4H)	j et k	143,65	1
	3,68-3,56	m (8H)	d, e, g, h	128,70	2
	1,09	s (3H)	i	126,29	4
	0,92	s (3H)	f	67,11	5
				65,65	14
				63,98	9
				58,57	11
				53,00	13
			52,77	8	
			17,55	15	
			17,01	10	

**IR (pastille KBr) :**

**3556, 3494, 3410** cm<sup>-1</sup> (OH stretching –alcool); **2931, 2837** cm<sup>-1</sup> (C-H stretching ); **1737** cm<sup>-1</sup> (-C=O- stretching ester); **1638, 1618, 1491, 1454** cm<sup>-1</sup> (C=C stretching cycle aromatique); **1468** cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> scissoring); **1536** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> as stretching); **1386** cm<sup>-1</sup> (O-H bending dans le plan alcool); **1351** cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub> s stretching); **1240** (large) cm<sup>-1</sup> (-C-C(=O)-O as stretching ester); **1116** cm<sup>-1</sup> (-O-C-C as stretching ester); **1061, 1044** cm<sup>-1</sup> (C-O) stretching alcool); **880** cm<sup>-1</sup> (C-N stretching); **901, 815, 791, 727** cm<sup>-1</sup> (C-H bending hors du plan cycle aromatique)

- **Poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique) avec cœur 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène (DNTHYP1-1):**



Un ballon bicol sec de 25 mL, surmonté d'un réfrigérant, est placé dans un bain à 125°C sous pression réduite (pompe à palette) pendant 2h, on introduit avec précaution 250 mg de NT34.

- *Synthèse de la 1<sup>ère</sup> génération théorique de Bis-MPA :*

Après 10 min, 97 mg (0,7 mmol) de Bis-MPA et 5 mg (0,026 mmol) d'APTS monohydrate sont ajoutés sous agitation magnétique à vitesse modérée (les projections sur les parois du réacteur doivent être évitées). 97 mg de Bis-MPA sont à nouveau ajoutés après une durée de 4h, puis après 5 h, et la température du bain est montée à 140°C dès le deuxième ajout. Au cours de la réaction, le Bis-MPA sublimé sur les parois est régulièrement décollé à la spatule et redéposé au fond du réacteur. Le Bis-MPA se dissout progressivement dans le « melt ».

- *Synthèse de la 2<sup>ème</sup> génération théorique de Bis-MPA :*

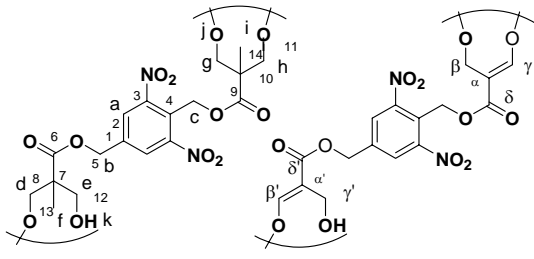
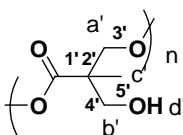
6h après le dernier ajout de la 1<sup>ère</sup> génération, 197 mg (1,46 mmol) de Bis-MPA et 8 mg (0,042 mmol) d'APTS sont ajoutés, puis à nouveau 197 mg de Bis-MPA à deux intervalles consécutifs de 4h.

- *Synthèse de la 3<sup>ème</sup> génération théorique de Bis-MPA :*

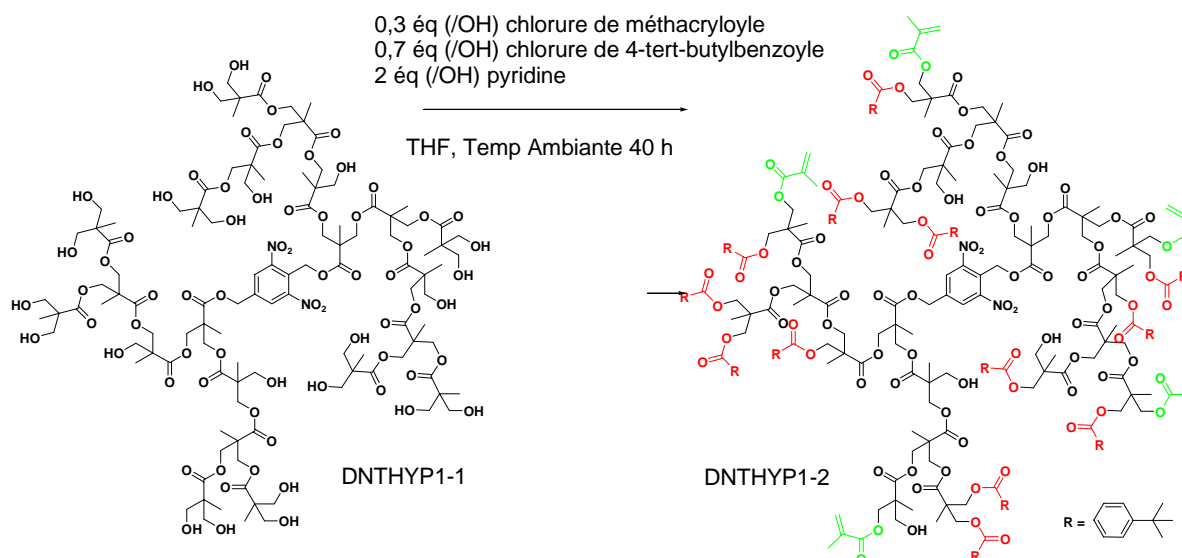
4h après le dernier ajout de la 2<sup>ème</sup> génération, 388 mg (2,89 mmol) de Bis-MPA et 16 mg (0,084 mmol) d'APTS sont ajoutés, la température monte à 145°C. 388 mg de Bis-MPA sont ajoutés à nouveau et consécutivement à 4 h d'intervalles.

Après le dernier ajout, l'agitation est poursuivie pendant 15h en réintroduisant régulièrement dans le « melt » le Bis-MPA sublimés sur les parois. Le produit est précipité dans Et<sub>2</sub>O à partir d'un volume minimum de méthanol, concentré et finalement lavé 3 fois avec un volume minimum d'eau distillée. Le produit DNTHYP1-1 est récupéré sous la forme d'une pâte très visqueuse de couleur jaune paille après 15h au dessiccateur en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous pression réduite (pompe à palette), rendement 65 % (1,41 g).

*Dans le tableau ci-après, les caractérisations physico-chimiques de DNTHYP1-1 sont rassemblées. Les déplacements chimiques  $\delta$  (RMN) des protons et des carbones sont signalés par différents symboles suivants que l'on désigne l'unité photosensible (non-modifiée ou modifiée) ou une des unités dendritiques, linéaires ou terminales que nous schématisons de manière simplifiée par l'unité répétitive linéaire. Pour la structure modifiée de l'unité photosensible, nous nous contentons d'une notation commune aux protons et carbones spécifiques à la modification structurale.*

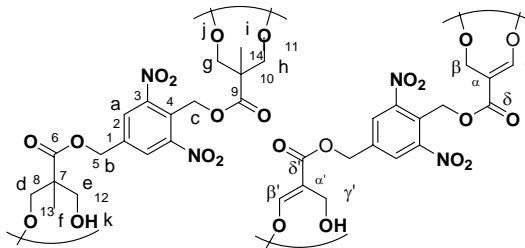
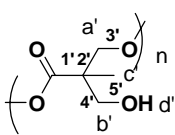
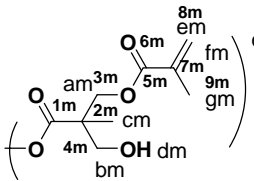
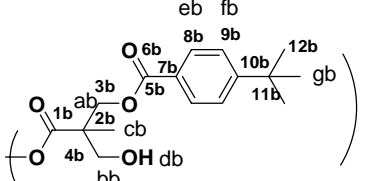
DNTHYP1-1	RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> )
$M_n = 646 \text{ g.mol}^{-1}$ , $M_w = 743 \text{ g.mol}^{-1}$	<b>Attribution des protons pour l'unité au cœur et l'unité répétitive linéaire de Bis-MPA :</b>
$T_g = -14,5^\circ\text{C}$ , $T_d = 180^\circ\text{C}$	$\underline{a}$ : 8,31 ppm, $\underline{b}$ : 5,40 ppm, $\underline{c}$ : 5,29 ppm, $\underline{i, d'}$ : 4,93 ppm, 4,62 ppm, $\underline{d, g, h, a'}$ : 4,10-3,97 ppm, $\underline{e, b'}$ : 3,60 ppm-3,39 ppm, $\underline{f, i, c'}$ : 1,33 ppm, 1,23 ppm, 1,16 ppm, 1,14-1,12 ppm
$\epsilon(342) = 807 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	<b>Attribution des protons pour l'unité au cœur modifiée :</b>
$\epsilon(400) = 148 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	Les signaux des protons $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \delta, \delta'$ ne sont pas clairement identifiables
	<b>RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)</b>
Unité photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène non-modifiée / modifiée	<b>Attribution des carbones pour l'unité au cœur et l'unité répétitive linéaire de Bis-MPA :</b>
	$\underline{6, 9, 1'}$ : 175,64 ppm, 174,21 ppm, 173,53 ppm, 173,33 ppm $\underline{1, 2, 3, 4}$ : 150,30 ppm, 145,76 ppm, 128,70 ppm, 125,64 ppm $\underline{8, 11, 3'}$ : 65,63 ppm-65,18 ppm, $\underline{12, 4'}$ : 64,02 ppm $\underline{7, 10, 2'}$ : 50,41 ppm, 48,48 ppm, 46,41 ppm, 45,78 ppm $\underline{13, 14, 5'}$ : 18,31 ppm, 17,53 ppm, 17,02 ppm, 16,93 ppm, 18,87 ppm
Unité répétitive de type linéaire due à l'écorce poly(Bis-MPA)	<b>Attribution des carbones pour l'unité au cœur modifiée :</b>
IR (pastille KBr)	$\underline{\gamma, \gamma'}$ : 137,83-171,98 ppm, $\underline{\alpha, \alpha'}$ : 97,53-97,39 ppm, $\underline{\beta, \beta'}$ : 41,60-40,86 ppm
<b>IR (pastille KBr)</b>	
3580, 3394 $\text{cm}^{-1}$ (OH stretching -alcool); 2979, 2885 $\text{cm}^{-1}$ (C-H stretching ); 1726 $\text{cm}^{-1}$ (-C=O- stretching ester); 1638 $\text{cm}^{-1}$ (C=C stretching cycle aromatique); 1550 $\text{cm}^{-1}$ (NO <sub>2</sub> as stretching); 1472 $\text{cm}^{-1}$ (CH <sub>2</sub> scissoring); 1405, 1384 $\text{cm}^{-1}$ (O-H bending dans le plan alcool); 1311, 1239, 1197, 1156, 1130 $\text{cm}^{-1}$ (-C-C(=O)-O as stretching ester); 1047, 1010 $\text{cm}^{-1}$ (-O-C-C as stretching ester et alcool); 886 $\text{cm}^{-1}$ (C-N stretching); 912, 886 $\text{cm}^{-1}$ (C-H bending hors du plan cycle aromatique)	

- **Fonctionnalisation du poly(acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique) à cœur 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène par des méthacrylates et des 4-tert-butylbenzoates.**



Dans un ballon tricol sec de 100 mL, surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule à addition, 600 mg (~0,93 mmol) de DNTHYP1-1 sec sont dissous sous atmosphère inerte d'azote dans 25 mL de THF anhydre. 0,166 mL de pyridine (261 mg, 3,3 mmol) sont ajoutés et une solution de 0,160 mL de chlorure de méthacryloyle (118 mg, 1,6 mmol) dans 10 mL de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte sous bonne agitation pendant 4h à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 18h. Le mélange est porté au reflux et 0,710 mL de 4-tertbutyle de benzoyle (715 mg, 3,6 mmol) sont directement ajoutés au mélange ainsi que 0,590 mL de pyridine (577 mg, 7,3 mmol). L'agitation est poursuivie 10h puis 8h à température ambiante. La fraction soluble du mélange est alors prélevée et le dépôt visqueux accroché au parois du réacteur est lavé plusieurs fois avec du THF. Les solutions de THF sont ensuite évaporées. Le résidu obtenu est dissous dans 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Cette solution est extraite 5 fois avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puis 3 fois avec 100 mL d'une solution d'HCl 1N. Les phases aqueuses sont extraites 2 fois avec 150 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. L'huile jaune résiduelle est lavée au pentane plusieurs fois jusqu'à obtenir une solution de pentane limpide et le prépolymère fonctionnalisé ω-méthacrylate ω'-4-tert-butylbenzoate est obtenu sous la forme d'une huile très visqueuse jaune, rendement 38 % (245 mg), calculé par rapport à la masse molaire moyenne (125 g.mol<sup>-1</sup>) de l'unité répétitive moyenne attendue pour le prépolymère fonctionnalisé.

*De la même façon que précédemment, dans le tableau ci-contre qui rassemble les données physicochimiques de DNTHYP1-2, les déplacements chimiques  $\delta$  (RMN) sont signalés par différents symboles suivants que l'on désigne l'unité photosensible (non-modifiée ou modifiée) ou une des unités dendritiques, linéaires ou terminales du squelette polyester que nous schématisons de manière simplifiée par l'unité répétitive linéaire. Parmi ces unités répétitives viennent s'ajouter les unités fonctionnelles ω-méthacrylate et ω'-tert-butylbenzoate.*

DNTHYP1-2	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> )
<p><math>M_n = 1173 \text{ g.mol}^{-1}</math>, <math>M_w = 1456 \text{ g.mol}^{-1}</math></p> <p><math>T_g = 2^\circ\text{C}</math>, <math>T_d &gt; 240^\circ\text{C}</math></p>  <p>Unité photosensible 2,6-dinitro-1,4-diméthylbenzène non-modifiée / modifiée</p>	<p>Attribution des protons pour l'unité au cœur, l'unité répétitive linéaire de Bis-MPA et les unités fonctionnelles :</p> <p><u>a</u> : 8,08 ppm (2H), <u>eb</u> : 7,88 ppm (~ 1,75 ppm), <u>fb</u> : 7,45 ppm (~ 1,75 H), <u>em</u> : 6,06 ppm (~ 2,5 H), <u>fm</u> : 5,56 ppm (~ 2,5 H), <u>b et c</u> : 5,51-5,29 ppm (4H), <u>d, g, h, a', am, ab</u> : 4,45 ppm-4,11 ppm (~ 29,5 H), 4,27-4,11 ppm, <u>i, d', dm, db</u> : 3,79 ppm (~ 8,25 H), <u>e, b', bm, bb</u> : 3,63 ppm (~ 16,5 H), <u>gm</u> : 1,90 ppm (~ 8H) <u>gb</u> : 1,31 ppm (-7,5 H), <u>f, i, c', cm, cb</u> : 1,31 ppm, 1,23 ppm, 1,16 ppm, 1,14-1,12 ppm</p> <p>Attribution des protons pour l'unité au cœur modifiée:</p> <p>Les signaux des protons <math>\alpha</math>, <math>\alpha'</math>, <math>\beta</math>, <math>\beta'</math>, <math>\gamma</math>, <math>\gamma'</math>, <math>\delta</math>, <math>\delta'</math> ne sont pas clairement identifiables</p>
 <p>Unité répétitive de type linéaire due l'écorce poly(Bis-MPA)</p>	<p>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)</p> <p>Attribution des carbones pour l'unité au cœur, l'unité répétitive linéaire de Bis-MPA et les 2 unités fonctionnelles :</p> <p><u>6, 9, 1', 1m, 1b</u> : 173,89, 172,88, 172,11, <u>10b</u> : 155,33 ppm <u>1, 2, 3, 4</u> : 150,32 ppm, 144,50 ppm, 127,14 ppm, 125,84 ppm, <u>7b</u> : 127,14 ppm, <u>8m</u> : 126,98 ppm, <u>7m</u> : 136,16 ppm, 136,00 ppm</p> <p><u>8, 11, 3', 3m, 3b</u> : 65,38 pp, <u>12, 4', 4m 4b</u> : 65,07 ppm</p> <p><u>7, 10, 2', 2m, 2b</u> : 49,19, 48,85, 47,12 ppm, <u>11b</u> : 34,43 ppm, <u>12b</u> : 31,54 ppm <u>9m</u> : 18,69 ppm, 18,51 ppm <u>13, 14, 5', 5m, 5b</u> : 18,06 ppm, 17,74 ppm</p> <p>Attribution des carbones pour l'unité au cœur modifiée :</p> <p><u><math>\gamma, \gamma'</math></u> : 136,16 ppm, <u><math>\alpha, \alpha'</math></u> : 98,53 ppm, <u><math>\beta, \beta'</math></u> : 42,52 ppm</p>
 <p>Unité fonctionnelle de type <math>\omega</math>-méthacrylate</p>	
 <p>Unité fonctionnelle de type <math>\omega</math>-4-tertbutylbenzoate</p>	

## 6.7. Comportement photochimique des monomères et prépolymères photoclivables :

### o Spectres UV/Vis des monomères et prépolymères en solution :

Les caractéristiques UV/Vis des monomères et prépolymères synthétisés ont été étudiées par spectroscopie UV/Vis en solution. Suivant la solubilité des produits, l'étude a été réalisée soit dans le THF soit dans le méthanol (pureté spectroscopique). Une solution de chaque composé



a été préparée de telle sorte que le spectre d'absorption UV/Vis ait une densité optique maximum de 2 dans les zones concernées pour notre étude.

- **Cinétique de Photolyse en solution :**

Les études de photolyse ont été réalisées à l'aide d'une lampe « Efos Lite » (filtre standard,  $4,65 \text{ W.cm}^{-2}$ ) en plaçant le composé en solution dans une cellule UV (transmission) en quartz de 1 cm d'épaisseur. La fibre optique de la lampe a été appliquée sur la surface de l'une des facettes de la cellule. Les durées d'irradiation ont été mesurées à l'aide du chronomètre équipant la lampe. Les temps d'irradiation ont été définis de la façon suivante : l'extrémité de la fibre optique a été placée en 15 positions différentes de haut en bas de la cellule ; un temps d'irradiation donné de X s signifie que l'échantillon en solution a été irradié 15 fois « X s » en 15 points différents le long de la hauteur de la cellule. Les spectres d'absorption ont été enregistrés pour des temps d'irradiation croissants.

- **Polymérisabilité de DNTHYP1-2- Etude RMN  $^1\text{H}$  :**

La polymérisabilité du prépolymère DNTHYP1-2 a été étudiée en irradiant une solution (110 mg) du prépolymère dans 0,6 mL de DMSO- $d_6$  au travers d'un tube RMN en Pyrex. L'oxyde de bisacylphosphine (BAPO, Irg 819, 2% massique par rapport à DNTHYP1-2) constitue le système d'amorçage. Le tube a été irradié à l'aide de la lampe « Efos Lite » (filtre standard 320-480 nm,  $4,65 \text{ W.cm}^{-2}$ ) en interposant un filtre passe-bande ( $\lambda > 426 \text{ nm}$ ) de 0,5 cm d'épaisseur entre la fibre optique et le tube RMN. Le tube a été irradié pendant 300s en balayant régulièrement la hauteur de solvant. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  a été enregistré avant et après irradiation. Le spectre RMN du BAPO est donné en Annexes.

## **6.8. Préparation des formulations de résines non chargées et chargées photosensibles - Photopolymérisation ( $\lambda_1$ ) et Photodégradation ( $\lambda_2$ ) des résines :**

- **Préparation des formulations :**

Les monomères constitutifs de la résine liquide polymérisable (et éventuellement les charges) ont été pesés à l'abri de la lumière dans un pilulier à l'aide d'une balance OHAUS Voyager E02130, alors qu'une microbalance Mettler ME 30 (sensibilité  $10^{-6} \text{ g}$ ) a été utilisée pour les composants du système d'amorçage. Le système d'amorçage a été ajouté à la formulation en le dissolvant dans un solvant organique ( $\text{Et}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acétone lorsque la formulation contient des monomères visqueux et polaires comme des uréthanes). Le mélange, soigneusement protégé de la lumière, est rapidement placé dans un bain à ultrasons pendant 2

min puis évaporé en reliant le pilulier à un évaporateur rotatif, le tout étant soigneusement protégé de la lumière. La formulation est enfin placée 20 min sous pression réduite (4 mm Hg).

Dans la composition des formulations, la proportion des monomères et prépolymères est donnée en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la résine liquide (monomères + prépolymères), la proportion de photoamorceur est donnée en pourcentage massique par rapport à la masse totale de résine liquide et la proportion de charges est donnée par rapport à la masse totale de la formulation (résine + charges).

Les charges sont un mélange issu d'un composite commercial de Pierre Rolland (Ciment de Scellement Cem-Bridge®) et ont été isolées par précipitation dans un volume 10/90 Et<sub>2</sub>O/pentane, filtration et désolvation sous pression réduite.

#### ○ Préparation des échantillons utilisés en DMA :

Pour évaluer les propriétés mécaniques (module d'élasticité) des résines photosensibles non-chargées et chargées, des barreaux ont été préparés afin de réaliser une mesure de 3 points flexion en DMA. Un moule en téflon de dimensions 45\*4\*2 (L\*I\*h, mm) a été collé sur une plaque de microscope en verre à l'aide d'un adhésif double face et la partie de l'adhésif dans le fond du moule est retirée. Le moule en téflon a été rempli avec la formulation photopolymérisable jusqu'à un niveau se situant dans la moitié supérieure du moule.

La formulation a été photopolymérisée en irradiant 100s chacune des faces inférieure et supérieure, un filtre passe-bande  $\lambda > 426$  nm d'épaisseur 0,5 cm étant interposé entre la fibre optique (lampe « Efos Lite », filtre standard) et la surface du moule (ou la plaque dans de verre pour une irradiation sur la face inférieure de l'échantillon). Le barreau réticulé est alors démoulé puis de nouveau irradié 50s sur chaque face avec le même filtre interférentiel.

Le barreau est testé en DMA entre -15°C et 75°C avec un gradient de 5°C/min et une fréquence de 1Hz. Le barreau est photodégradé en irradiant chaque face 300s à l'aide de la fibre optique située à 1 mm de la surface de l'échantillon (320 nm <  $\lambda$  < 480 nm, 4,65 W.cm<sup>-2</sup>). Les propriétés mécaniques sont de nouveau évaluées en DMA entre -20°C à 250°C, les autres paramètres restant inchangés.

## 6.9. Préparation des échantillons pour une mesure de dureté de Knoop :

Les formulations adhésives photosensibles préparées ont été placées dans des nacelles en aluminium de 8 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Deux échantillons ont été préparés pour chaque formulation afin de d'évaluer la dureté du composite après photopolymérisation et photodégradation. Pour chaque échantillon, une masse de 50 mg a été placée dans la nacelle. Pour la polymérisation, le filtre interférentiel passe-bande 426 nm (0,5 cm d'épaisseur) a été placé pour couvrir la nacelle et la fibre optique (lampe « Efos Lite », filtre standard) a été appliquée à la verticale de l'échantillon sur la surface du filtre passe-bande. La durée de photopolymérisation est de 150s. Les échantillons photodégradés ont été irradiés 300s ( $320 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$ ,  $4,65 \text{ W.cm}^{-2}$ ) en plaçant l'extrémité de la fibre optique à 1 mm de la surface de l'échantillon photopolymérisé.

### ○ Mesure de la microdureté Knoop en profondeur (2 mm):

La nacelle d'aluminium de chaque échantillon a été fixée sur une plaque de verre de microscope à l'aide d'une pâte à modeler comme représenté par le schéma (6-1). La pointe du pénétrateur de Knoop a ensuite été appliquée sur le matériau avec une force  $F$  comprise entre 980 et 4903 mN et 10 mesures ont été réalisées successivement tous les 500  $\mu\text{m}$ , de 0,5 à 5 mm. La mesure de la plus grande diagonale de l'empreinte est ensuite déterminée sur l'écran de contrôle dont est équipé le microduromètre.

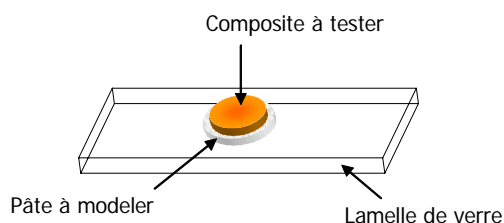


Schéma (6-1) : protocole de fixation des échantillons pour la mesure de dureté Knoop en profondeur

Cette diagonale est directement proportionnelle à la dureté de Knoop, en fonction de la force exercée sur l'échantillon pendant 10s. La relation liant la diagonale de l'empreinte, la force exercée, le temps et la dureté de Knoop est directement calculée par le microduromètre (cf chapitre 5).

---

## Références

---

1. C. Than, H. Morimoto, H. Andres, P. G. Williams, *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 7503
2. R. A. Volkmann, P. R. Kelbaugh, D. M. Nason, V. J. Jasys, *J. Org. Chem.*, 1992, 57, 4352
3. J.S. Moore, S.I. Stupp, *Macromolecules*, 1990, 23, 65



## Abréviations utilisées

---

### Caractéristiques Physico-Chimiques

as/s : antisymétrique/symétrique  
 $\delta$  : déplacement chimique  
 $\lambda$  : longueur d'onde  
DR : Degré de Ramification  
HK : Nombre de Knoop  
M : mol.l<sup>-1</sup>  
M<sub>n</sub> : Masse Molaire Moyenne en nombre  
M<sub>w</sub> : Masse Molaire Moyenne en masse  
T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse  
T<sub>d</sub> : Température de décomposition  
S : état excité Singulet  
T : état excité Triplet

### Méthodes Physico-Chimiques

DMA : Dynamic Mechanical Analysis  
DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage  
EI : Impact Electronique  
EPR : Résonance Paramagnétique Electronique  
GPC : (Gel Permeation Chromatography) Chromatographie d'Exclusion Stérique  
IR : Infra-Red, FTIR : Spectroscopie IR à Transformée de Fourier  
LSIMS : Liquid Secondary Ion Mass Spectroscopy  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
RI : Indice de Réfraction  
SM : Spectrométrie de Masse  
SEC : Chromatographie d'Exclusion Sterique  
UV : Rayonnement Ultra-Violet

### Produits Chimiques

HCl : acide chlorhydrique  
HNO<sub>3</sub> : acide nitrique  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : acide sulfurique  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : carbonate de potassium  
LiAlH<sub>4</sub> : alumino-hydrure delithium  
NaCl : chlorure de sodium  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : carbonate de sodium  
NaHCO<sub>3</sub> : hydrogénocarbonate de sodium  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : sulfate de magnésium  
NaBH<sub>4</sub> : boro-hydrure de sodium  
MgSO<sub>4</sub> : sulfate de magnésium

AIBN : 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile)  
APTS : acide paratoluène sulfonique  
BAPO (Irg 819, référence Ciba SC) : oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine  
BEMP : tert-butylimino-2-diéthylamino-1,3-diméthyl-perhydro-1,3,2-diazaphosphorane  
Bis-GMA : diméthacrylate de glycidyle de bisphénol A  
Bis-MPA : acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique  
BP : benzophénone  
BHT : 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol  
CMPI : iodure du 2-chloro-1-méthylpyridinium  
CQ : camphorquinone  
m-CPBA : acide m-chloropéroxybenzoïque  
DABE : 4-N,N-diméthylaminobenzoate d'éthyle  
DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène  
DBN : 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-ène  
DiPC : 1,3-diisopropylcarbodiimide  
DMAP : 4-diméthylaminopyridine  
EEC : 3,4-époxy cycloéxylméthyl-3,4-époxy cyclohexanecarboxylate  
HEMA : méthacrylate du 2-hydroxyéthyle  
IAA : acide 3-indoleacrylique  
iPr : isopropyl  
ITX : isopropylthioxanthone, mélange d'isomères 2- et 4-  
MEHQ : monométhyle éther de l'hydroquinone  
PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)  
PS : polystyrène  
TBG : 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène  
TEA : triéthylamine  
TEGDMA : triéthylène glycol diméthacrylate  
TFA : acide trifluoroacétique  
TMG : 1,1,3,3-tétraméthylguanidine  
TMP : 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol  
TMSCl : chlorure de triméthylsilyle  
TPMK : 2-méthyl-1-[4-(méthylthio)-phényl]-2-morpholinopropane-1-one  
TX : thioxanthone

Acétone-d<sub>6</sub> : acétone deutériée  
CDCl<sub>3</sub> : chloroforme deutérié  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : dichlorométhane  
CHCl<sub>3</sub> : chloroforme  
DMF : N,N-diméthylformamide  
DMSO : diméthylsulfoxyde  
DMSO-d<sub>6</sub> : diméthylsulfoxyde deutérié  
EAcé : acétate d'éthyle  
EP : éther de pétrole  
Et<sub>2</sub>O : éther éthylique  
EtOH : éthanol  
MeOH : méthanol  
THF : tétrahydrofurane

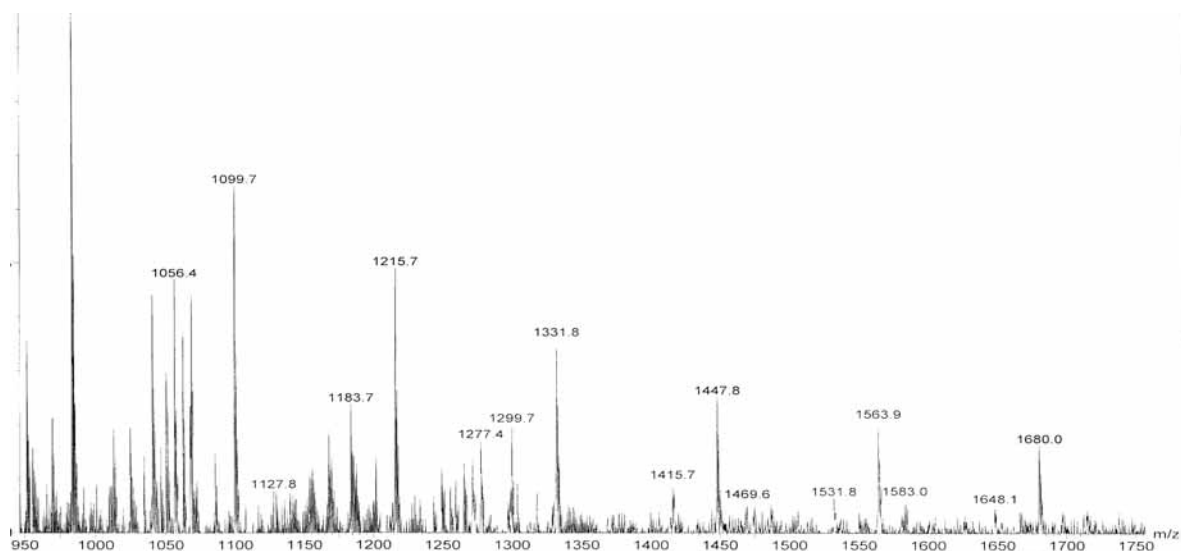




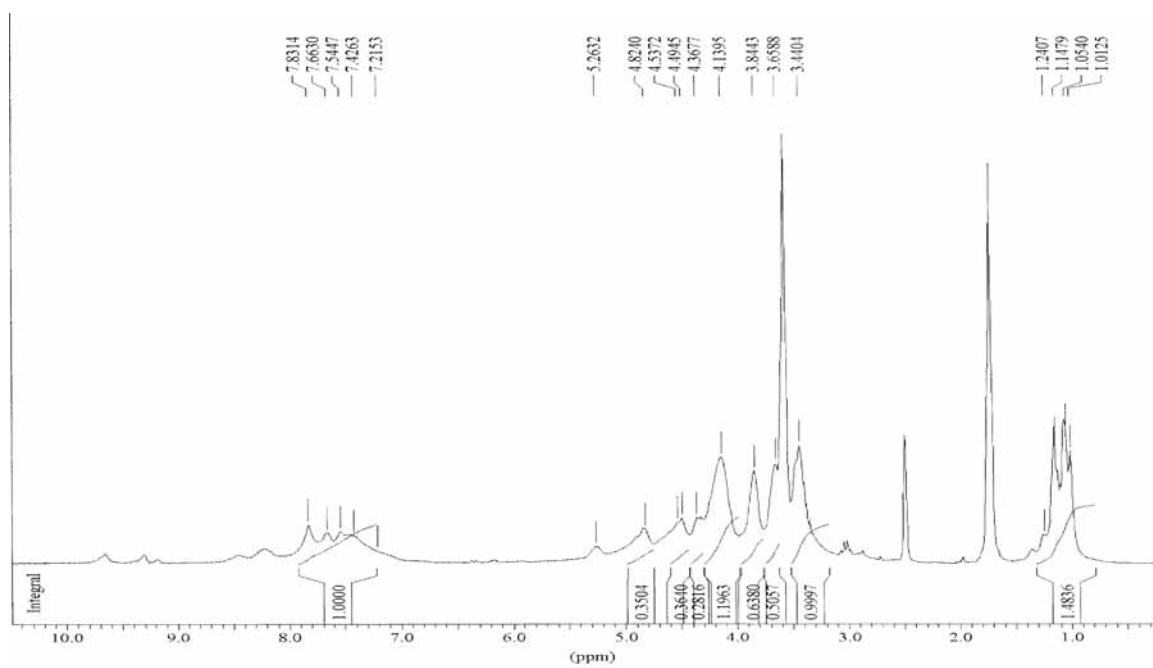
---

# Annexes

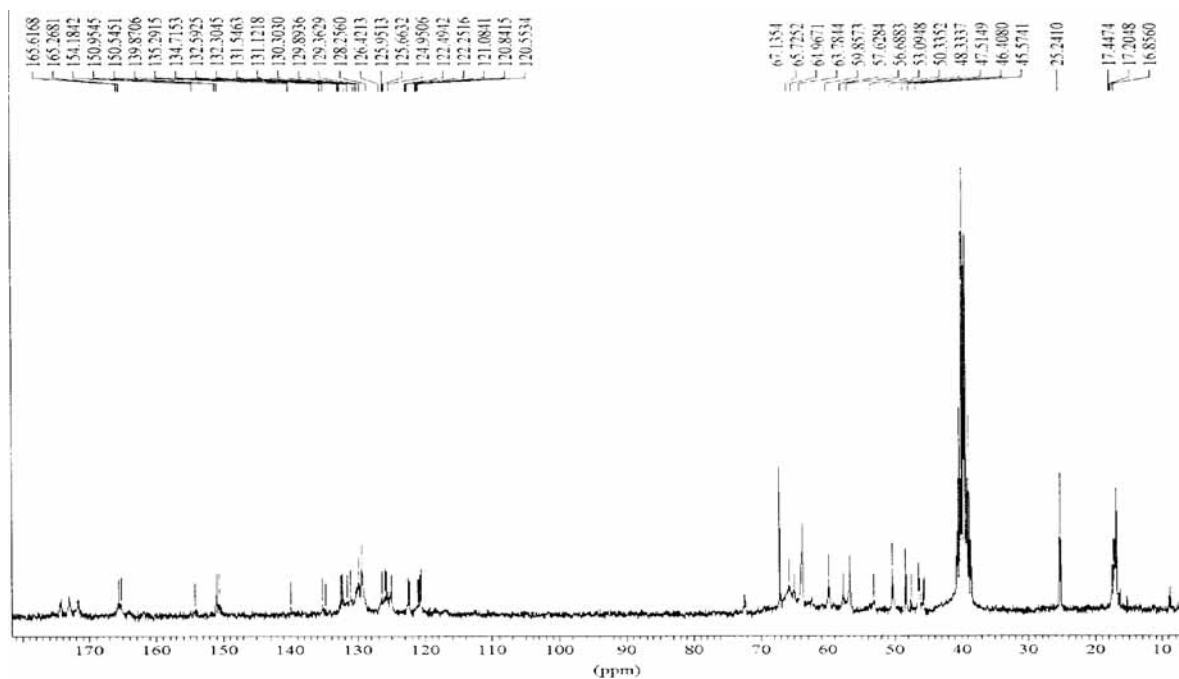
---



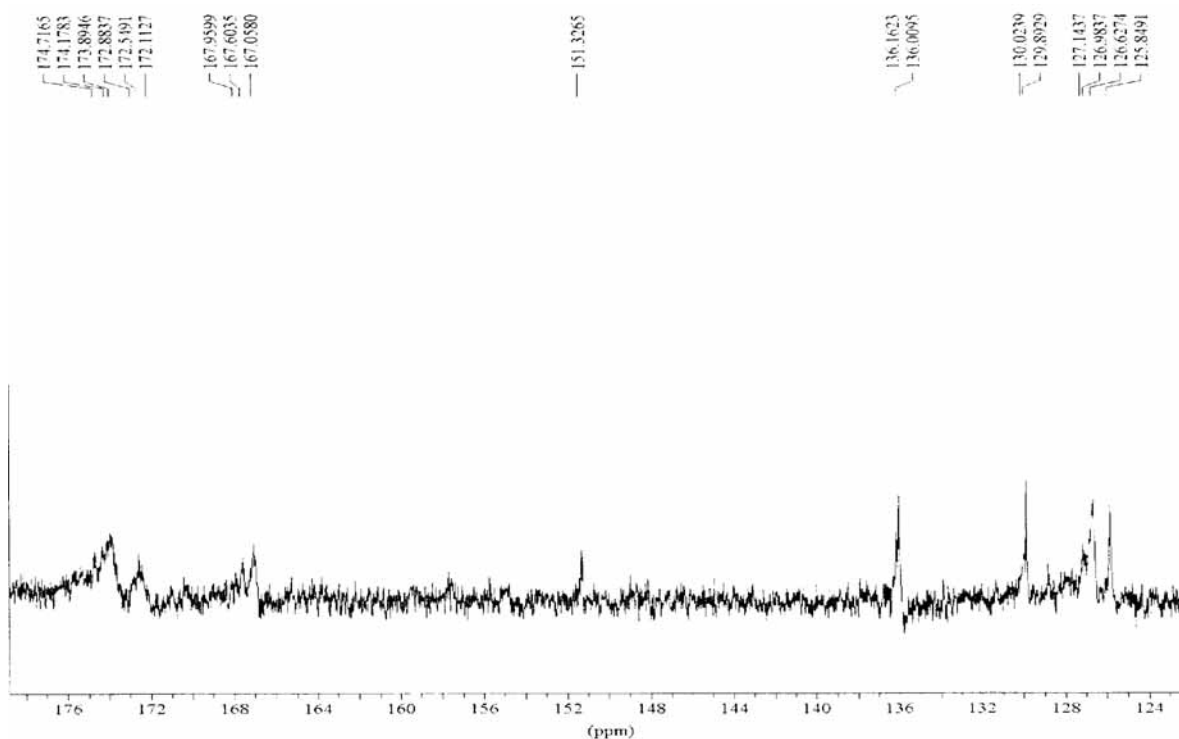
*Annexe 1* : Spectre Maldi-Tof (zoom) de PEST (matrice IAA)



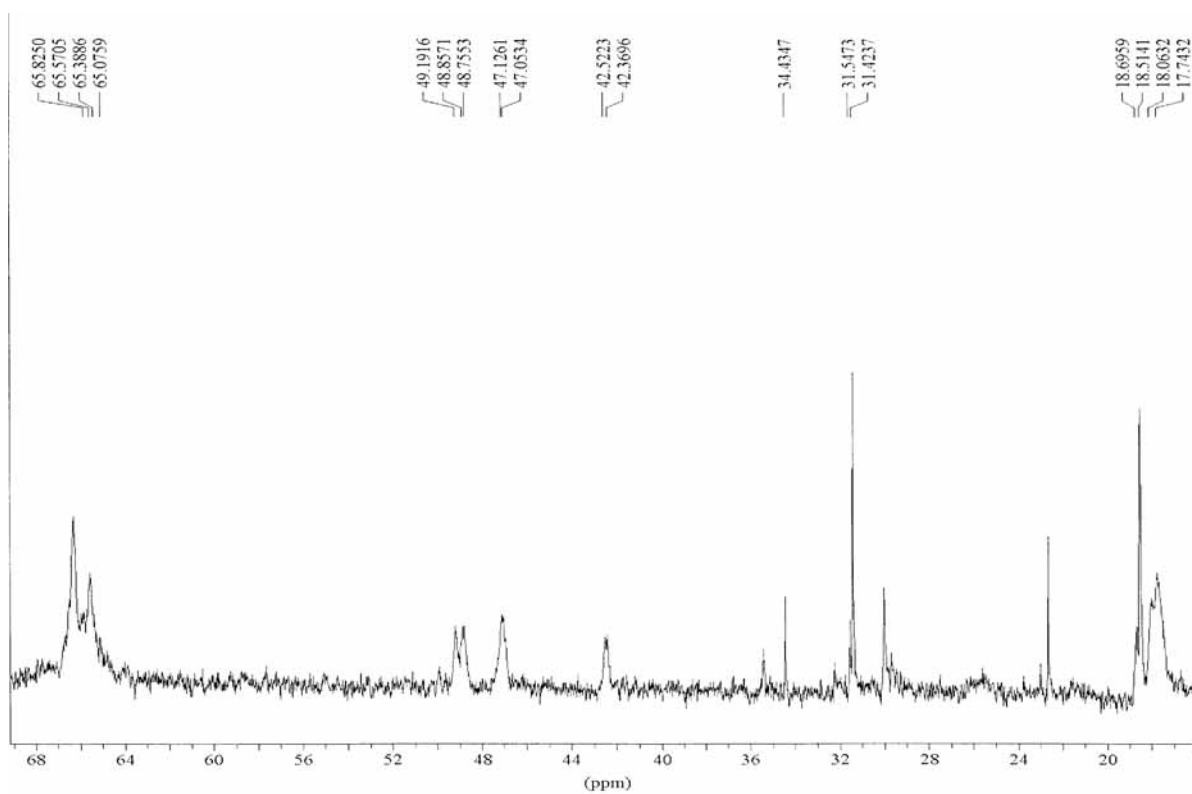
*Annexe 2* : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de HYPC-T-1 dans  $\text{DMSO-d}_6$



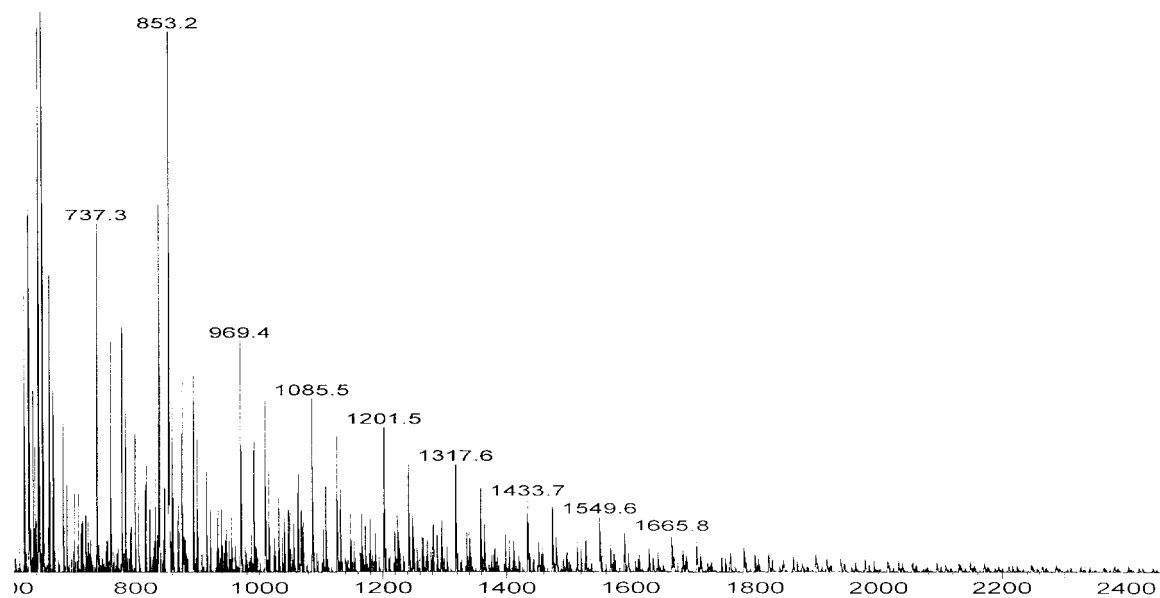
*Annexe 3* : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de HYPC-T-1 dans DMSO- $\text{d}_6$



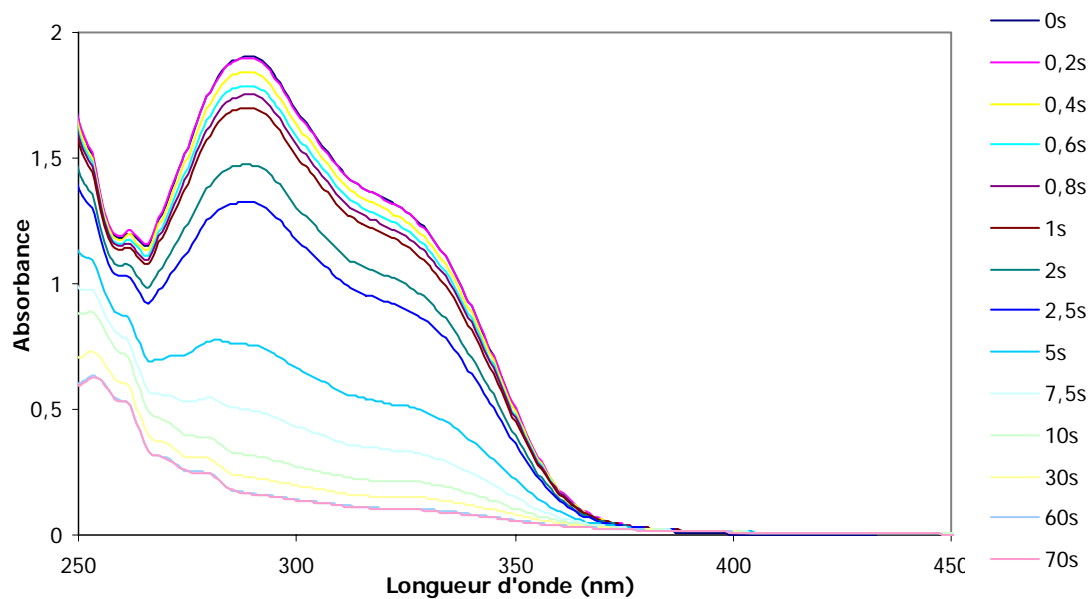
*Annexe 4* : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de DNTHYP1-2 dans la zone 180 à 120 ppm ( $\text{CDCl}_3$ )



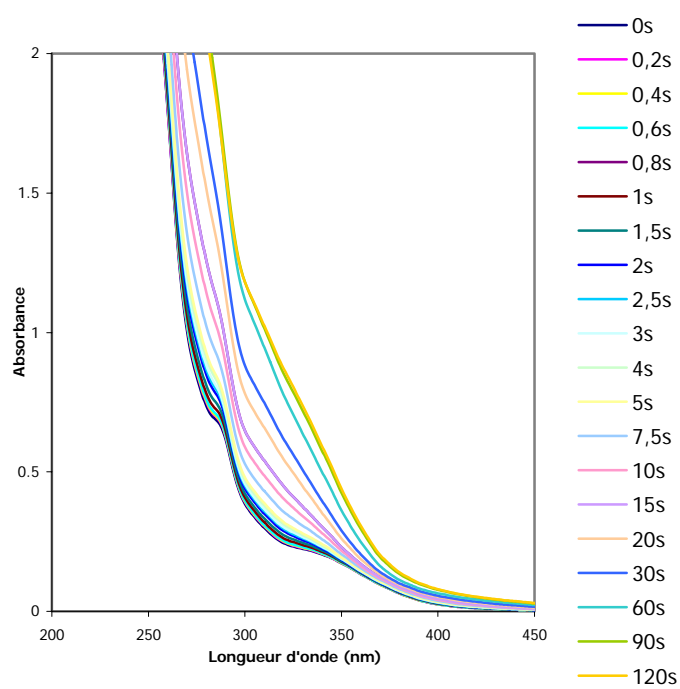
*Annexe 5* : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de DNTHYP1-2 dans la zone 70 à 15 ppm ( $\text{CDCl}_3$ )



*Annexe 6* : Spectre Maldi-ToF de DNTHYP1-2 (matrice IAA)

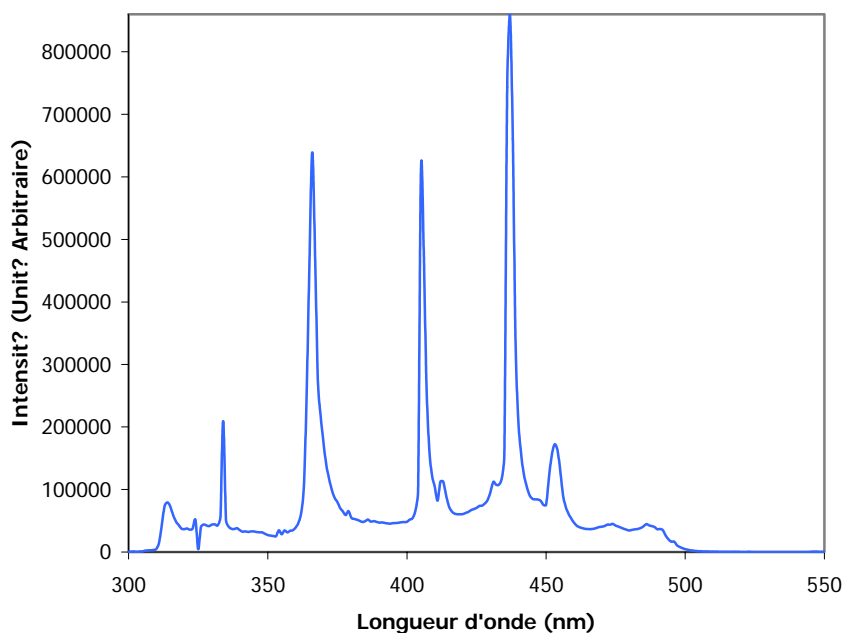


**Annexe 7** : Spectre d'absorption UV/Vis de TZ41a ( $1,05 \cdot 10^{-4}$  M dans le THF)

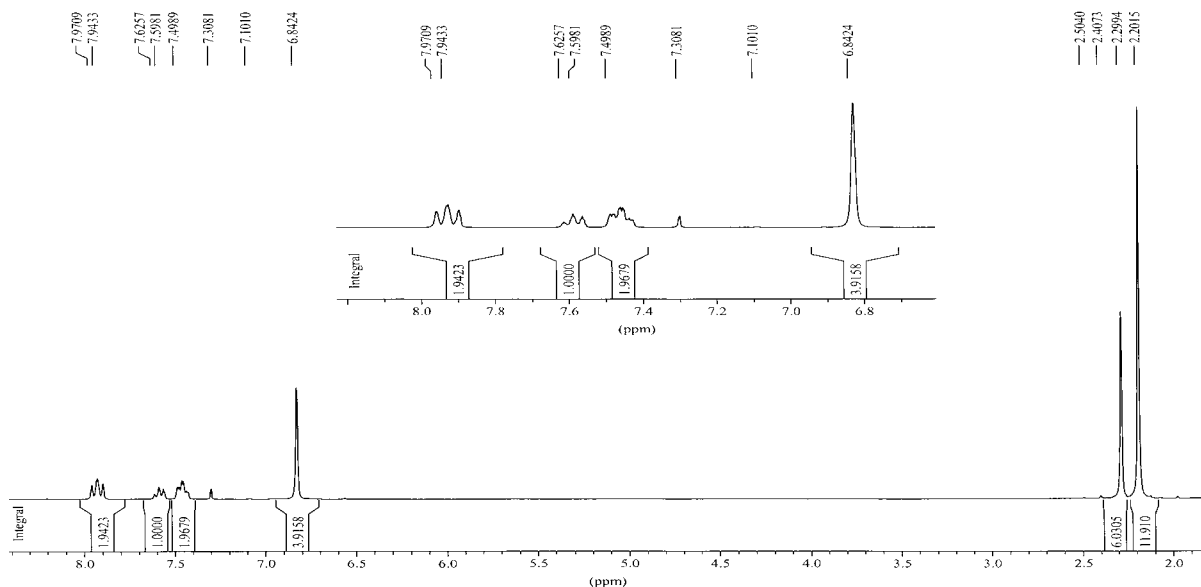


**Annexe 8** : Spectre d'absorption UV de NT51 ( $3,18 \cdot 10^{-4}$  M dans le THF)

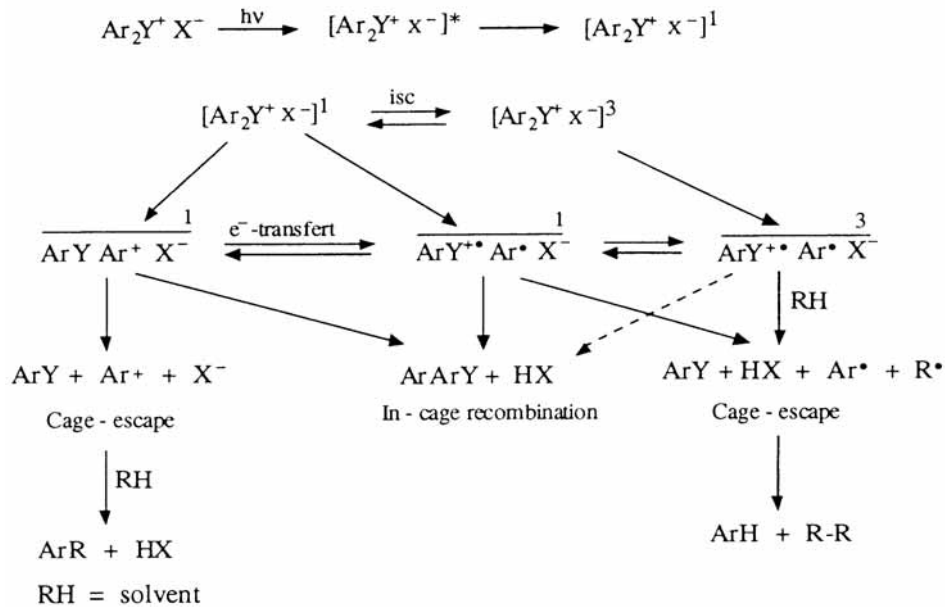
Spectre d'émission lampe EFOS avec filtre 320/480nm



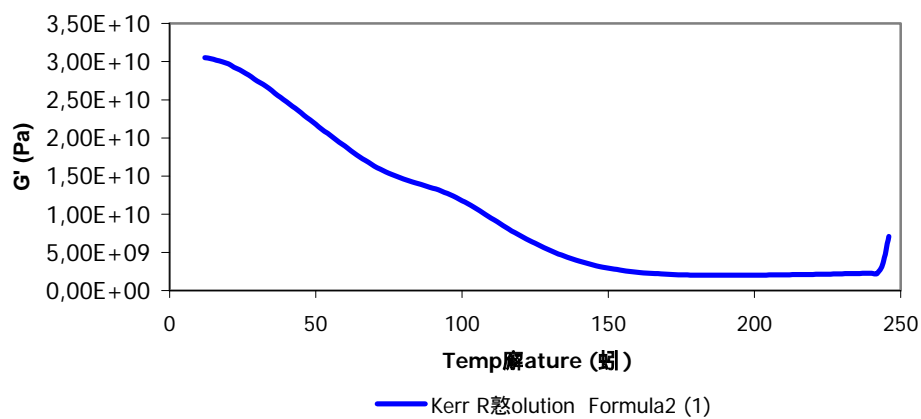
**Annexe 9 :** Spectre d'émission de la Lampe Efos Lite (mesurée à l'aide d'un fluorimètre Fluorolog de Spex (1680 0,22m Double Spectrometer) équipé d'un photomultiplicateur Photomultiplier Tube Housing de Products For Research, Inc.



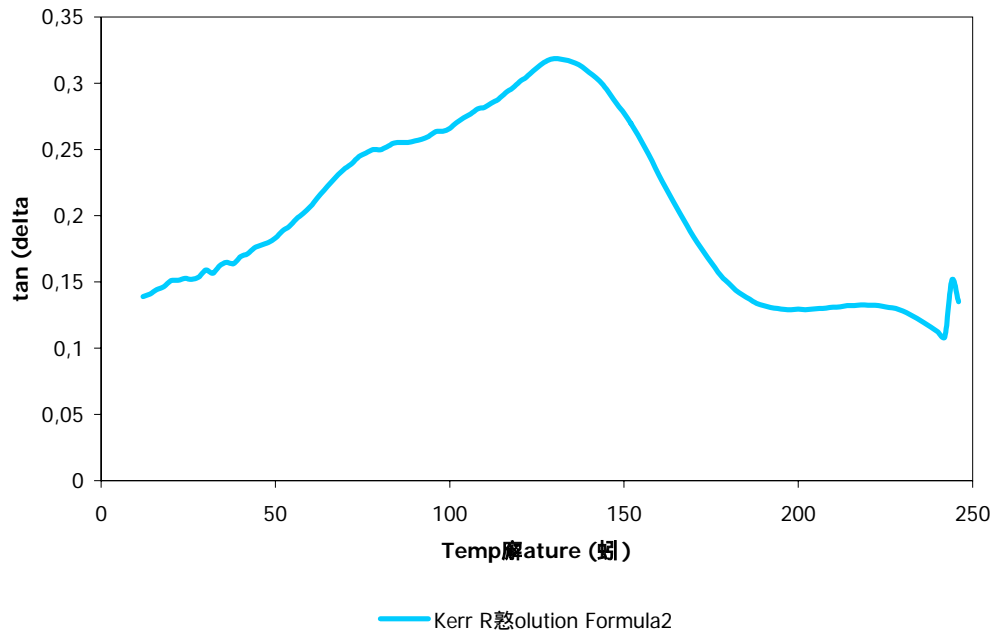
**Annexe 10 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H du BAPO (Irg 819) dans CDCl<sub>3</sub>



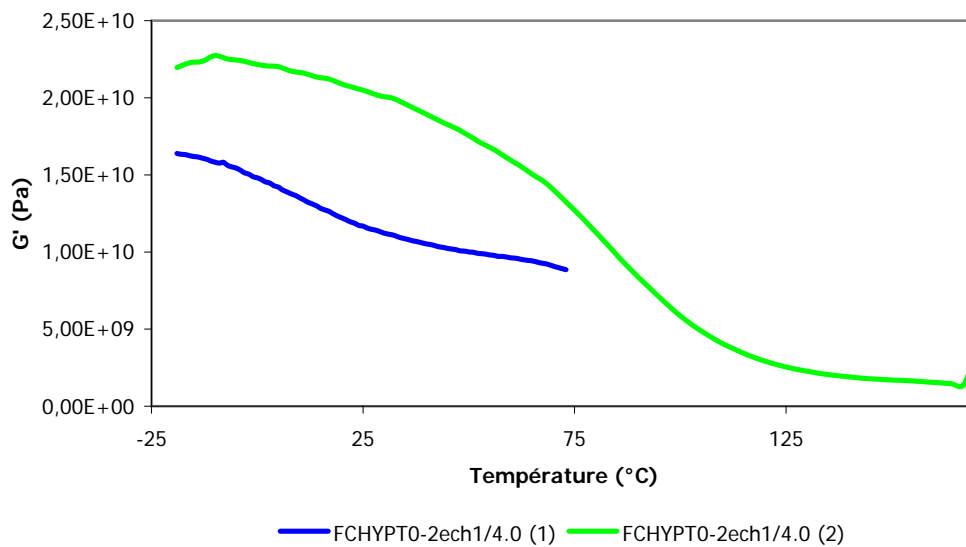
**Annexe 11 :** Mécanisme Général de Photodécomposition des sels de diarylhalonium (génération d'acide par un processus de recombinaison « in cage » ou de réaction « hors cage » avec un donneur de proton (solvant))



**Annexe 12 :** Evolution du module de conservation G' en fonction de la température pour un composite de restauration commercial (Kerr Revolution 2 60% charges)

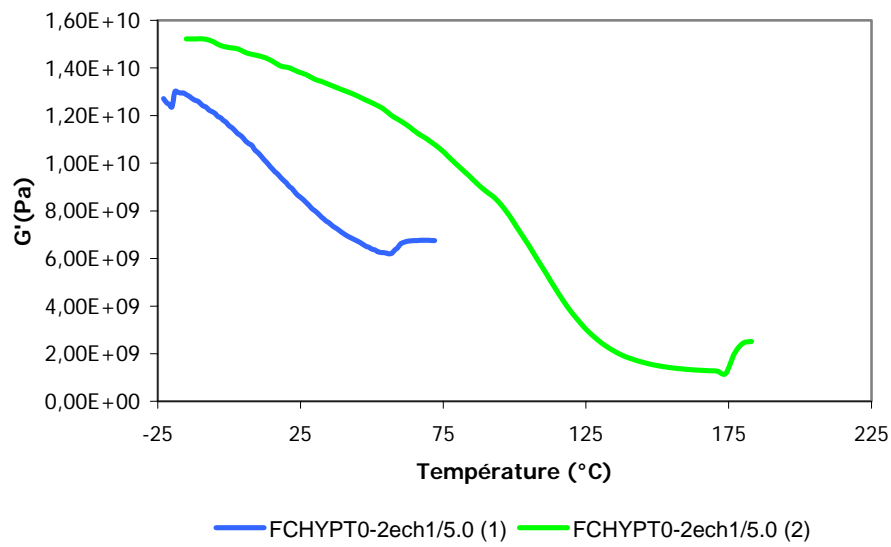


**Annexe 13 :** Evolution de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température pour un composite de restauration commercial (Kerr Revolution 2 60% charges)

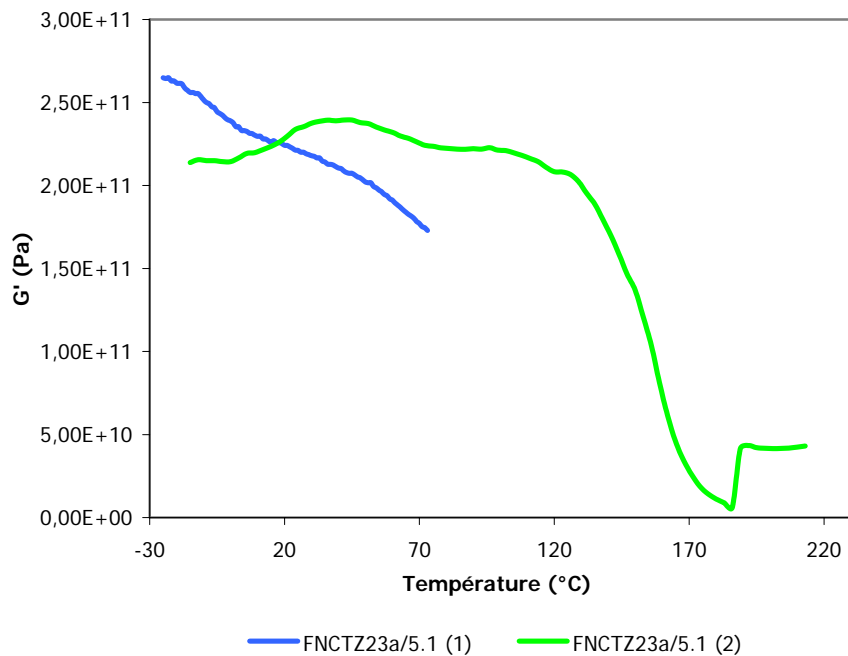


**Annexe 14 :** Evolution de  $G'(T)$  pour la formulation FNCHYPT0-2ech1/4.0 après photoréticulation (1) et après photodégradation (2) dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre 5

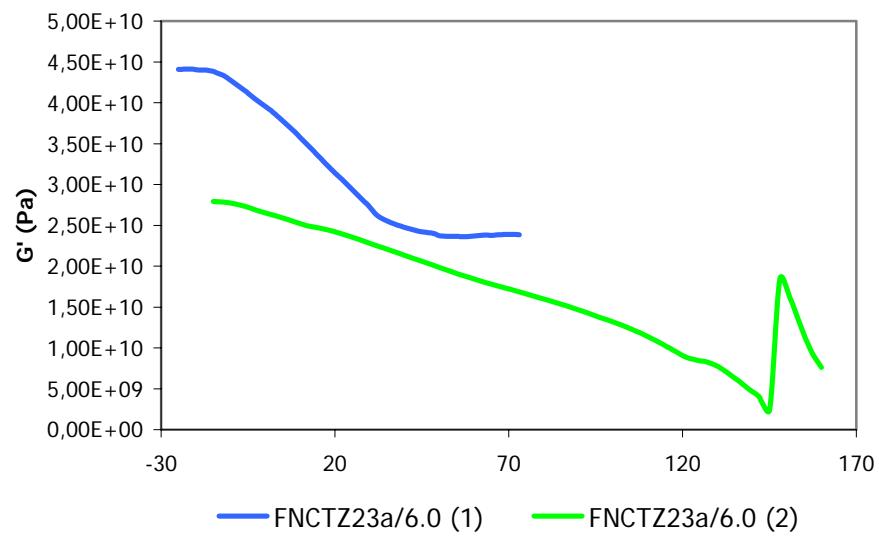




**Annexe 15** : Evolution de  $G'(T)$  pour la formulation FNCHYPT0-2ech1/5.0 après photoréticulation (1) et après photodégradation (2) dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre 5



**Annexe 16** : Evolution de  $G'(T)$  pour la formulation FNCTZ23a/5.1 après photoréticulation (1) et après photodégradation (2) dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre 5



*Annexe 17*: Evolution de  $G'(T)$  pour la formulation FNCTZ23a/6.0 après photoréticulation (1) et après photodégradation (2) dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre 5