

N° d'ordre : 2755

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Thi Thu Thuy TRAN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Chimie Organique

\*\*\*\*\*

## **Synthèse de nouveaux agents de couplage à partir de phénols amphiphiles**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 05 décembre 2003

Après avis de :

**M. François Huet, professeur, Université du Maine**

**Rapporteurs**

**M. Gérard Lanneau, directeur de recherche au CNRS, Université Montpellier II**

Devant la commission d'examen formée de :

**MM. Bernard de Jésus, professeur, Université Bordeaux I**

**Président**

**Bernard Desbat, directeur de recherche au CNRS, Université Bordeaux I**

**Rapporteur**

**François Huet, professeur, Université du Maine**

**Examineurs**

**Gérard Lanneau, directeur de recherche au CNRS, Université Montpellier II**

**M<sup>me</sup> Nadine Pébère, chargé de recherche au CNRS, Université Toulouse III**

**M. Jean-Paul Pillot, ingénieur de recherche au CNRS, Université Bordeaux I**



### *Remerciements*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UMR 5802 CNRS–UB1) à l'Université Bordeaux I. Je tiens à remercier M. Jean-Pierre Desvergne, directeur du Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique et M. Bernard Maillard, directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je voudrais exprimer ma gratitude M. Jean-Paul Pillot, ingénieur de recherche au CNRS, qui m'a permis d'obtenir ma bourse de thèse. M. Marc Birot, chargé de recherche au CNRS, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ces trois années, a co-dirigé mes recherches. Je leur suis très reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont toujours accordée, pour leur aide et pour la grande patience dont ils ont fait preuve lors de la rédaction. Je tiens à leur exprimer tout mon respect et à les assurer de mon amitié.

Je tiens à remercier très sincèrement à M. le professeur François Huet et M. Gérard Lanneau, directeur de recherche, qui ont accepté d'être rapporteurs de mon Mémoire de thèse.

Je suis très honorée que M. le professeur Bernard De Jésus, M<sup>me</sup> Nadine Pébère chargé de recherche et M. Bernard Desbat, directeur de recherche, aient accepté de juger ce travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à M<sup>me</sup> Odile Babot, qui a été une aide très précieuse pour les études de DSC.

De plus, j'ai eu la chance de travailler avec M<sup>me</sup> Colette Belin, MM. Bernard Desbat et Sylvain Lazare du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université Bordeaux I. Sans leur contribution majeure dans la caractérisation des couches minces, cette thèse n'aurait pu revêtir un réel caractère de chimie moléculaire orientée vers les matériaux. Je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance et tout mon respect.

Au CESAMO, j'ai eu le plaisir de travailler et de discuter avec MM. Jean-Claude Lartigue et Michel Pétraud pour les études de RMN. Je tiens à leur exprimer tous mes sincères remerciements.

Par ailleurs, j'exprime toute ma gratitude à M<sup>me</sup> Nadine Pébère (UMR 5805 CNRS, ENSIACET Toulouse 3) qui m'a bien aidée, avec beaucoup de gentillesse et de compétence, en ce qui concerne les expériences d'impédance électrochimique.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire et en particulier aux permanents du groupe Matériaux pour l'amitié et la sympathie qu'ils m'ont témoignées.

Enfin, je ne saurais oublier toutes celles et ceux qui m'ont aidée à divers titres, tout particulièrement M<sup>me</sup> Catherine Dhélia à la Délégation Régionale Aquitaine et Poitou-Charentes, ainsi que la Direction des Relations Internationales du CNRS pour le financement de cette thèse BDI.

## Abréviations

AFM :	« Atomic force microscopy » ou microscopie à force atomique
BAPM :	Bis(4-aminophényl)méthane ou 4,4'-méthylènedianiline
COSY :	« Correlated Spectroscopy »
DET :	diéthylènetriamine
DSC :	« Differential scanning calorimetry » ou microcalorimétrie différentielle à balayage
Eb :	température d'ébullition
Et :	groupe éthyle
EtOH abs :	éthanol absolu
F :	température de fusion
HMBC :	« Heteronuclear Multiple bond Correlation »
HMQC :	« Heteronuclear Multi-Quanta Correlation »
INEPT :	« Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer »
IR :	infrarouge
IRTF :	infrarouge à transformée de Fourier
MeOH :	méthanol
OTES :	Octadécyltriéthoxysilane
PM-IRRAS :	« Polarization-modulation infrared reflexion-absorption spectroscopy » ou spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par polarisation de modulation
R :	groupe alkyle
Rdt :	rendement
RMN :	résonance magnétique nucléaire
SIE :	spectroscopie d'impédance électrochimique
SM :	spectrométrie de masse
SMHR :	spectrométrie de masse haute résolution
THF :	tétrahydrofurane



## Table des matières

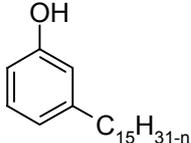
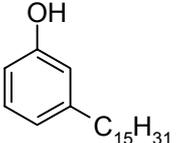
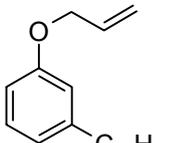
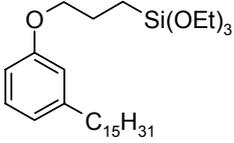
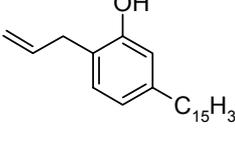
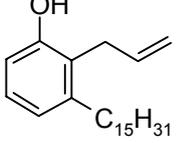
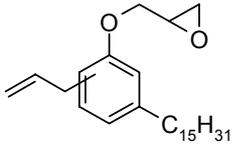
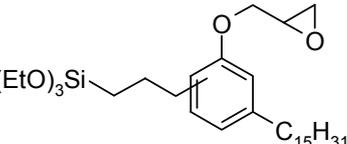
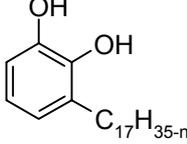
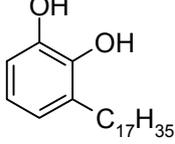
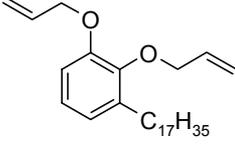
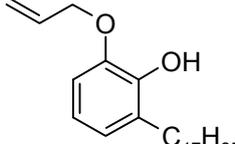
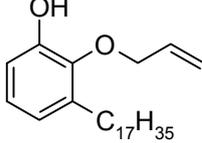
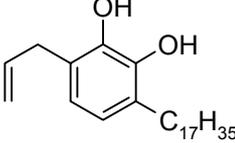
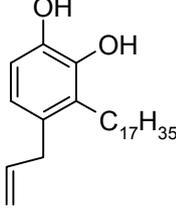
<b>ABREVIATIONS</b> .....	<b>5</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>7</b>
<b>AVANT-PROPOS</b> .....	<b>13</b>
<b>INTRODUCTION ET OBJECTIFS</b> .....	<b>15</b>
<b>PARTIE I : LES PHÉNOLS AMPHIPHILES ISSUS DES LATEX DE LA FAMILLE ANACARDIACEAE</b> .....	<b>21</b>
1. INTRODUCTION .....	23
2. LE « CASHEW NUT SHELL LIQUID » .....	25
3. L'URUSHIOL .....	26
4. LE LACCOL .....	28
5. AUTRES PHÉNOLS AMPHIPHILES .....	30
6. PROPRIÉTÉS .....	31
6.1. Caractérisations structurales, synthèses .....	31
6.2. Propriétés biologiques .....	32
6.3. Rôle de la laccase dans la polymérisation enzymatique des lipides phénoliques naturels .....	33
<b>PARTIE II : RÉSULTATS</b> .....	<b>39</b>
1. SYNTHÈSE DE NOUVEAUX AGENTS DE COUPLAGE SILICIÉS À PARTIR DE LIPIDES PHÉNOLIQUES .....	41
1.1. Introduction .....	41
1.2. Rappel bibliographique : sélectivité de la transposition de Claisen des allyléthers aromatiques .....	42
1.2.1. Introduction .....	42
1.2.2. Sélectivité .....	43
1.3. Résultats .....	47
1.3.1. Synthèse d'agents de couplage siliciés à partir du 3-pentadécylphénol .....	47
1.3.2. Synthèse d'agents de couplage siliciés à partir du 3-heptadécylcatéchol .....	50
1.3.3. Synthèse d'un nouveau polysiloxane dérivé du 3-heptadécylcatéchol possédant des groupes glycidyle .....	66
1.3.4. Synthèse de greffons organophosphorés à partir de lipides phénoliques .....	67

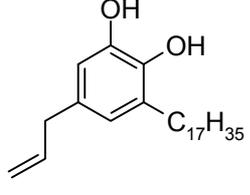
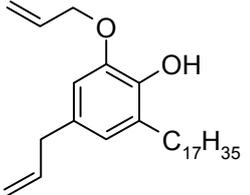
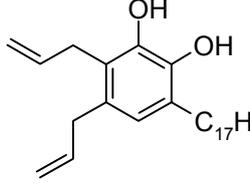
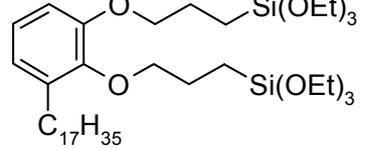
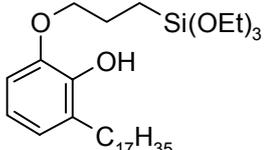
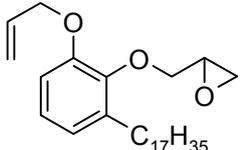
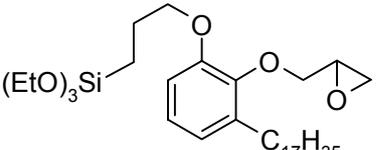
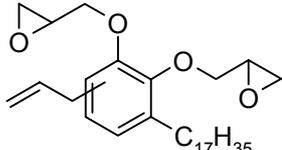
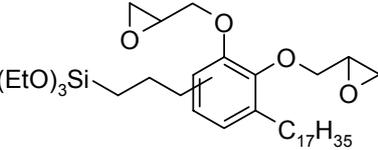
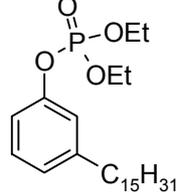
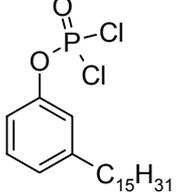
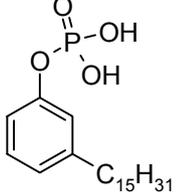
1.4.	Conclusions .....	71
2.	SYNTHÈSE DE NOUVELLES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES ORDONNÉES DERIVEES DE PHENOLS AMPHIPHILES.....	73
2.1.	Rappels bibliographiques .....	73
2.1.1.	Introduction .....	73
2.1.2.	Mécanismes de greffage des couches SAM.....	74
2.2.	Techniques de caractérisation des couches monomoléculaires.....	78
2.2.1.	Mesure des angles de contact.....	78
2.2.2.	Ellipsométrie .....	79
2.2.3.	Microscopie à force atomique .....	82
2.2.4.	Spectroscopie IR .....	84
2.2.5.	Microbalance à quartz .....	87
2.3.	Résultats .....	89
2.3.1.	Choix des molécules.....	89
2.3.2.	Choix des surfaces.....	93
2.3.3.	Choix du solvant.....	93
2.3.4.	Modélisation.....	93
2.4.	Expériences préliminaires .....	95
2.4.1.	Angles de contact .....	95
2.4.2.	Images en AFM : cas du support oxyde d'aluminium .....	98
2.4.3.	Conclusions .....	102
2.5.	Étude des surfaces chimiquement modifiées .....	102
2.5.1.	Spectroscopie IR .....	103
2.5.2.	AFM .....	109
2.5.3.	Ellipsométrie : mesure des épaisseurs des couches.....	116
2.5.4.	Microbalance à quartz .....	117
2.6.	Conclusions .....	118
3.	ÉTUDES EN DSC DE LA RÉTICULATION D'ÉPOXYSILICONES DÉRIVÉES DU 3-HEPTADÉCYLCATÉCHOL ET DU 3-PENTADÉCYLPHÉNOL EN PRÉSENCE DE POLYAMINES.....	120
3.1.	Introduction.....	120
3.2.	Généralités.....	120
3.2.1.	Mode dynamique.....	122
3.2.2.	Mode isotherme.....	122

3.3.	Résultats .....	123
3.3.1.	Réticulation de <b>25</b> .....	124
3.3.2.	Réticulation de <b>29</b> .....	132
3.4.	Conclusions .....	136
4.	ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ANTICORROSION DES NOUVEAUX AGENTS DE COUPLAGE : MESURES DE SPECTROMÉTRIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE.....	138
4.1.	Introduction .....	138
4.2.	Rappels bibliographiques .....	138
4.2.1.	La corrosion.....	138
4.2.2.	Effet barrière .....	141
4.2.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	141
4.3.	Résultats .....	144
4.3.1.	Cas des monocouches.....	145
4.3.2.	Autres systèmes.....	148
4.4.	Conclusions .....	156
	<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>159</b>
	<b>PARTIE III : PARTIE EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>165</b>
1.	GÉNÉRALITÉS .....	167
1.1.	Techniques de caractérisations physico-chimiques et physiques.....	167
1.1.1.	RMN.....	167
1.1.2.	IR.....	167
1.1.3.	SM.....	167
1.1.4.	Microanalyse .....	168
1.1.5.	DSC .....	168
1.1.6.	Modélisation.....	168
1.1.7.	Mesures d'angle de contact.....	168
1.1.8.	AFM .....	168
1.1.9.	Ellipsométrie .....	169
1.1.10.	Microbalance à quartz .....	169
1.1.11.	SIE.....	169
1.2.	Matières premières et réactifs .....	172
1.2.1.	Matières premières .....	172

1.2.2.	Produits chimiques .....	173
2.	PRÉPARATION DES PRODUITS .....	174
2.1.	Hydrogénation du cardanol : synthèse du 3-pentadécylphénol 2.....	174
2.2.	Éther allylique du 3-pentadécylphénol 3.....	175
2.3.	Hydrosilylation de l'éther 3 (4) .....	175
2.4.	Transposition Claisen de l'éther 3 : préparation de 5 et 6.....	176
2.5.	Éthers glycidiques 7 et 7' .....	177
2.6.	Préparation de 8 et 8' .....	178
2.7.	Hydrogénation du laccol : synthèse du 3-heptadécylcatéchol 10 .....	179
2.8.	Biallylation du 3-heptadécylcatéchol (11) .....	179
2.9.	Monoallyléthers du 3-heptadécylcatéchol 12, 13.....	180
2.10.	Dérivés allyliques du 3-heptadécylcatéchol 14, 15, 16.....	182
2.10.1.	Avec EPZ10 .....	182
2.10.2.	Avec la Bentonite .....	183
2.10.3.	Transposition thermique.....	183
2.10.4.	Avec le chlorure de diéthylaluminium .....	183
2.11.	Transposition de Claisen du diallyléther 11 (17, 18).....	185
2.12.	Hydrosilylation du diallyléther 11 (19).....	186
2.13.	Préparation de 20.....	187
2.14.	Éther glycidique du monoallyléther du 3-heptadécylcatéchol (21) .....	188
2.15.	Préparation de 22.....	188
2.16.	Éthers glycidiques 23 et 23' .....	189
2.17.	Préparation de 24 et 24' .....	190
2.18.	Préparation de 25.....	190
2.19.	Diéthylphosphate de (3-pentadécyl)phényle 26.....	191
2.20.	Dichlorophosphate de (3-pentadécyl)phényle 27.....	192
2.21.	Monophosphate de (3-pentadécyl)phényle 28 .....	192
3.	PRÉPARATION DES COUCHES SAM .....	194
3.1.1.	Supports.....	194
3.1.2.	Préparation des surfaces .....	194
3.1.3.	Greffages des dérivés siliciés .....	194
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>195</b>

## Liste des produits

 <p><b>1</b>  <math>C_{15}H_{31-n}</math>  <math>n = 0, 2, 4, 6</math>  Cardanol</p>	 <p><b>2</b>  <math>C_{15}H_{31}</math>  3-pentadécylphénol</p>	 <p><b>3</b>  <math>C_{15}H_{31}</math>  1-allyloxy-3-pentadécylbenzène</p>
 <p><b>4</b>  <math>C_{15}H_{31}</math>  1-(4-triéthoxysilyl)propyloxy-3-pentadécylbenzène</p>	 <p><b>5</b>  <math>C_{15}H_{31}</math>  2-allyl-5-pentadécylphénol</p>	 <p><b>6</b>  <math>C_{15}H_{31}</math>  2-allyl-3-pentadécylphénol</p>
 <p><b>7 et 7'</b>  <math>C_{15}H_{31}</math></p>	 <p><b>8 et 8'</b>  <math>C_{15}H_{31}</math></p>	 <p><b>9</b>  <math>C_{17}H_{35-n}</math>  <math>n = 0, 2, 4, 6</math>  Laccol</p>
 <p><b>10</b>  <math>C_{17}H_{35}</math>  3-heptadécylcatéchol</p>	 <p><b>11</b>  <math>C_{17}H_{35}</math>  1,2-diallyloxy-3-heptadécylbenzène</p>	 <p><b>12</b>  <math>C_{17}H_{35}</math>  2-allyloxy-6-heptadécylphénol</p>
 <p><b>13</b>  <math>C_{17}H_{35}</math>  2-allyloxy-3-heptadécylphénol</p>	 <p><b>14</b>  <math>C_{17}H_{35}</math>  3-allyl-6-heptadécylcatéchol</p>	 <p><b>15</b>  <math>C_{17}H_{35}</math>  4-allyl-3-heptadécylcatéchol</p>

 <p style="text-align: right;"><b>16</b></p> <p>4-allyl-6-heptadécylcatéchol</p>	 <p style="text-align: right;"><b>17</b></p> <p>2-allyloxy-4-allyl-6-heptadécyl-phénol</p>	 <p style="text-align: right;"><b>18</b></p> <p>3,4-diallyl-6-heptadécylcatéchol</p>
 <p style="text-align: center;"><b>19</b></p> <p>1,2-di(4-triéthoxysilyl)propyloxy-3-heptadécylbenzène</p>	 <p style="text-align: center;"><b>20</b></p> <p>2-(4-triéthoxysilyl)propyloxy-6-heptadécylphénol</p>	 <p style="text-align: center;"><b>21</b></p> <p>1-allyloxy-2-glycidoxy-3-hepta-décylbenzène</p>
 <p style="text-align: center;"><b>22</b></p> <p>1-glycidoxy-2-(4-triéthoxysilyl)-propyloxy-6-heptadécylbenzène</p>	 <p style="text-align: center;"><b>23 et 23'</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>24 et 24'</b></p>
		Hydrosilylation de <b>21</b> par HMS 301 ( <b>25</b> )
 <p style="text-align: right;"><b>26</b></p> <p>diéthylphosphate de (3-pentadécyl)-phényle</p>	 <p style="text-align: right;"><b>27</b></p> <p>dichlorophosphate de (3-pentadécyl)phényle</p>	 <p style="text-align: right;"><b>28</b></p> <p>monophosphate de (3-pentadécyl)-phényle</p>

## Avant-propos

*Des phénols amphiphiles de la famille Anacardiaceae*

*aux monocouches ordonnées.*

La biomasse végétale est une source inépuisable de matières premières abondantes qui ont de nombreux débouchés industriels et sous-tendent divers secteurs d'activité économique. Elle recèle une très grande diversité de produits naturels précieux, ouvrant sans cesse un vaste champ pour la recherche de propriétés spécifiques originales ou de nouvelles applications<sup>1</sup>. Il est probable que ces ressources renouvelables vont être amenées à prendre de plus en plus d'importance au cours des prochaines années en raison du rôle stratégique qu'elles joueront au niveau des questions de société liées à l'environnement et aux sources d'énergie alternatives. Ainsi, la mise au point et le développement de nouveaux procédés propres devient une préoccupation prioritaire, qui incite certains pays à miser sur l'utilisation plus rationnelle des biodérivés. Dès lors, diverses stratégies nouvelles visant à diversifier les utilisations traditionnelles de ces derniers *via* des procédés de « chimie verte » doivent être mises en oeuvre<sup>2,3</sup>. Parmi les nombreuses applications potentielles envisageables, on peut souligner que la production de nouveaux monomères et polymères organiques est un objectif très important<sup>4,5</sup>. En contrepartie, lorsque les coûts de production demeurent élevés en raison de méthodologies peu appropriées, eu égard à la nature complexe de la biomasse, l'émergence significative de nouvelles applications industrielles ne s'effectue que lentement. De ce fait, certaines voies qui semblaient prometteuses en vue du développement à grande échelle des biodérivés demeurent encore sous-valorisées. Il peut s'agir de diverses méthodes d'accès aux intermédiaires pour la chimie fine, aux produits de spécialités, médicaments ou matériaux.

Dans ce contexte, la valorisation des dérivés de la biomasse *via* la recherche demeure un enjeu capital en vue d'un développement durable<sup>6</sup>.



## **INTRODUCTION ET OBJECTIFS**



Certains phénols amphiphiles issus de la biomasse, comme le cardanol, l'urushiol et le laccol, sont des métabolites secondaires de la famille *Anacardiaceae*, abondants dans les régions tropicales<sup>7-16</sup>. Ils se distinguent par leur structure particulière contenant une longue chaîne hydrocarbonée linéaire liée au noyau aromatique, avec une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques de type acide gras (de géométrie *Z* non conjuguées). Ils sont également caractérisés par diverses propriétés originales dont certaines n'ont pas encore été pleinement exploitées. Ils ont trouvé depuis longtemps d'importantes applications dans la préparation de résines et de matières plastiques, même si leurs structures n'avaient pas été clairement élucidées. À l'instar des huiles naturelles et des esters d'acides gras<sup>17,18</sup>, ces phénols sont employés dans la préparation de vernis et de revêtements contre la corrosion, performants et respectueux de l'environnement.

Dans certains pays d'Asie comme le Japon, ces précieux biodérivés font actuellement l'objet d'un fort regain d'intérêt en vue de nouvelles applications. Ainsi, des études récentes au moyen d'outils analytiques performants ont permis de déterminer sans ambiguïté, pour de nombreux exemples, les positions des doubles liaisons des chaînes latérales, ce qui permet de mieux appréhender les relations entre les structures et certaines propriétés. Cette nouvelle impulsion concernant les lipides phénoliques s'explique aussi par la mise en évidence récente de propriétés biologiques prometteuses, notamment dans la lutte contre les cancers<sup>19-26</sup>. De plus, de nouvelles perspectives vers les nanomatériaux peuvent être envisagées, en raison de l'aptitude avérée pour certains phénols à donner des édifices organisés à l'échelle moléculaire<sup>27</sup>. Ainsi, la modification de polymères et copolymères dérivés du poly(4-vinylpyridine) par le 3-pentadécylphénol a permis de mettre en évidence des propriétés rhéologiques particulières résultant d'organisations supramoléculaires<sup>28-31</sup>. De même, des nanofibres polymère et des microgels discoïdes ont été décrits à partir de polymères apparentés<sup>32,33</sup>. Par ailleurs, une étude préliminaire sur l'effet barrière vis-à-vis des gaz dans le cas de polymères modifiés par le cardanol a récemment été décrite<sup>34</sup>.

Si des structures ordonnées n'ont été observées jusqu'ici que dans le cas du cardanol et du 3-pentadécylphénol (dérivés en C<sub>15</sub>), il paraît vraisemblable qu'il en existera aussi dans le cas d'autres molécules apparentées possédant des chaînes carbonées de même longueur ou supérieure. Ainsi, on peut envisager la possibilité de préparer d'autres types de matériaux nouveaux, tels que des couches minces monomoléculaires ordonnées.

Dans ce contexte, l'objectif de nos recherches était de mettre à profit les propriétés structurales particulières des phénols amphiphiles abondants issus de la famille *Anacardiaceae* pour synthétiser de nouvelles molécules fonctionnelles permettant l'accès à de nouveaux matériaux, ou la modification de matériaux déjà existants. Ainsi, nous avons voulu valoriser le cardanol et le laccol, matières premières très abondantes au Vietnam. Ces dérivés correspondent à des mélanges complexes de composés ne se différenciant que par le nombre de doubles liaisons portées par les chaînes. Ils ont été transformés en substrats plus facilement exploitables par hydrogénation totale de ces chaînes.

Dans une première approche, nous les avons utilisés dans la synthèse de nouveaux agents de couplage siliciés, c'est-à-dire des molécules possédant un site silicié hydrolysable permettant leur greffage sur des substrats possédant des fonctions OH, et une autre fonction, phénol ou époxyde. De telles molécules trouvent des applications comme renforts et promoteurs d'adhérence. De plus, elles sont susceptibles de conférer un effet barrière aux matériaux, en vue de la confection de revêtements organiques protecteurs, et d'améliorer les performances des composites.

Puis nous avons envisagé la synthèse de nouvelles couches greffées sur des surfaces d'oxyde d'aluminium et de silicium. En raison de la présence des longues chaînes hydrocarbonées qui peuvent donner des édifices auto-organisés, on pouvait espérer obtenir des monocouches ordonnées. Il convenait alors de caractériser les matériaux obtenus au moyen des techniques physiques appropriées.

Parallèlement, un autre objectif était d'étudier l'effet protecteur contre la corrosion des matériaux obtenus à partir de ces molécules. Nous avons alors choisi des surfaces d'aluminium. Il est bien connu que ce métal forme une couche autoprotectrice d'oxyde à l'air, mais celle-ci n'est pas homogène et elle est fragile : il peut subsister des sites métalliques non oxydés, qui forment des zones d'attaque privilégiées pour les espèces agressives responsables de la corrosion. Il est donc indispensable de protéger l'aluminium, particulièrement en vue d'améliorer la résistance au vieillissement de certaines de pièces utilisées dans l'aérospatiale. Ainsi, des études récentes ont révélé que les agents de couplage siliciés ont un rôle intéressant à ce niveau. Par exemple, le bis(triéthoxysilyl)éthane contribue à la protection des alliages d'aluminium ou d'autres surfaces métalliques<sup>35-40</sup>.

De plus, nous avons envisagé d'utiliser certaines molécules dans la synthèse de nouveaux polysiloxanes fonctionnels portant des groupes époxyde, en vue de l'élaboration de vernis. Nous avons alors étudié la réticulation d'un polysiloxane par DSC en présence de diverses amines.

Enfin, en vue de tester les performances de ces matériaux dans la lutte contre la corrosion, et d'essayer de dégager un effet protecteur spécifique, nous avons effectué des études préliminaires de protection au moyen de mesures d'impédance électrochimique en milieu corrosif sur des plaques d'aluminium recouvertes par des vernis contenant ces molécules.

Le plan du Mémoire sera le suivant :

Partie I : Mise au point bibliographique sur les lipides phénoliques issus des *Anacardiaceae* et utilisés comme matières premières.

Partie II : Résultats.

Chapitre 1 : Étude de la transposition de Claisen des éthers allyliques dérivés du laccol : synthèse d'agents de couplage siliciés *via* des réactions d'hydrosilylation.

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de monocouches.

Chapitre 3 : Étude par DSC de la réticulation d'un polysiloxane fonctionnalisé en présence d'amines.

Chapitre 4 : Mesures par spectrométrie d'impédance électrochimique.

Conclusion générale.

Partie III : Partie expérimentale.

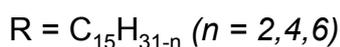
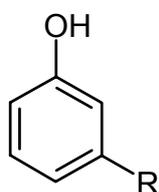


**PARTIE I :**  
**LES PHÉNOLS AMPHIPHILES ISSUS DES LATEX**  
**DE LA FAMILLE ANACARDIACEAE**

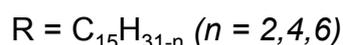
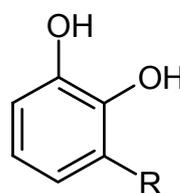


## 1. INTRODUCTION

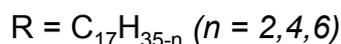
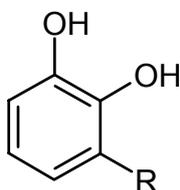
Les latex secrétés par diverses espèces des genres *Toxicodendron* et *Rhus* sont exploités dans certaines régions d'Asie depuis des temps très reculés. Ainsi, les laques fabriquées à partir de la sève de *Rhus succedanea* seraient utilisées en Chine et au Japon comme adhésifs et revêtements depuis environ 5000 ans<sup>41</sup>. Ces latex contiennent des dérivés phénoliques amphiphiles ayant la particularité de posséder de longues chaînes carbonées linéaires fixées en diverses positions du noyau benzénique. Souvent appelés lipides phénoliques, ces phénols abondants constituent des matières premières facilement accessibles et peu onéreuses. Dans les latex, ils forment la fraction organosoluble, parfois majoritaire, très facilement séparable. On y trouve aussi de l'eau, des polysaccharides, des glycoprotéines insolubles et, en faible proportion, la laccase, une enzyme très répandue qui joue un rôle clé dans de nombreuses transformations biochimiques. Quelques lipides phénoliques parmi les plus répandus sont décrits dans le Schéma 1.



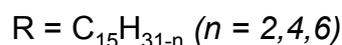
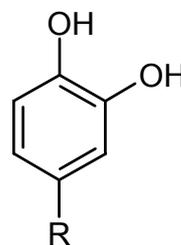
Cardanol  
(*Anacardium occidentale*)



Urushiol  
(*Rhus vernicifera*)



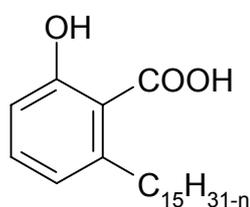
Laccol  
(*Rhus succedanea*)



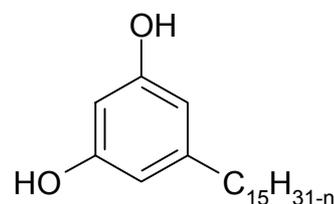
Thitsiol  
(*Melanorrhoea usitate*)

Schéma 1. Principaux lipides phénoliques engendrés par les *Anacardiaceae*.

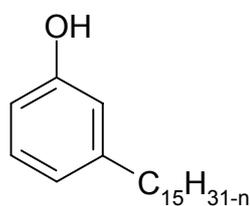
Si certains de ces dérivés sont employés dans la production des laques d'Orient traditionnelles, leur exploitation a été diversifiée vers la préparation d'autres matériaux structuraux, de résines époxy, de revêtements de protection contre la corrosion, ainsi que de matières plastiques à hautes performances (cas du cardanol et du laccol par exemple). De plus, ils possèdent diverses propriétés biologiques intéressantes et, parfois, une toxicité caractéristique (certaines espèces *Toxicodendron* sont répertoriées comme plantes nuisibles<sup>42</sup>). Dans les végétaux, ils ont un rôle multiple d'autodéfense : *i*) leurs propriétés biocides préviennent les infections microbiennes ; *ii*) ils protègent les plantes des herbivores ; *iii*) ils forment une couche de protection auto-cicatrisante en cas de blessure, grâce à la formation d'une résine séchant à l'air<sup>43</sup>.



Acide anacardique (70 %)

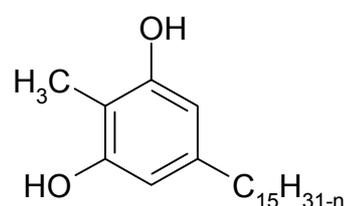


Cardol (18 %)



Cardanol (5 %)

n = 0, 2, 4, 6

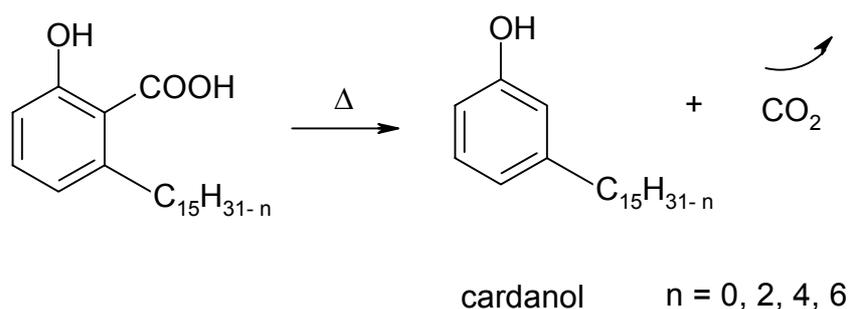


2-méthylcardol

**Schéma 2. Principaux constituants du « Cashew Nut Shell Liquid » naturel.**

## 2. LE « CASHEW NUT SHELL LIQUID »

Le CNSL naturel (Schéma 2), extrait de l'écorce de la noix de cajou (*Anacardium occidentale*), est l'une des huiles essentielles les plus abondantes et traditionnellement les plus exploitées<sup>7</sup>. Sa production mondiale atteint 300 000 t/an. L'un de ses constituants principaux, l'acide anacardique, conduit, après décarboxylation et distillation, à un produit dérivé, le cardanol (Schéma 3). Ce dernier correspond au mélange de quatre phénols possédant une chaîne latérale de 15 carbones située en position -3 du cycle benzénique. Ces phénols se différencient par le nombre et la position des doubles liaisons. Dans les pays producteurs, le cardanol peut être utilisé sur place comme matière première pour la confection de matériaux à hautes performances. Il est aussi exporté vers certains pays industrialisés où il est utilisé comme additif pour des applications spécifiques<sup>44</sup>.



**Schéma 3. Décarboxylation de l'acide anacardique.**

### 3. L'URUSHIOL

D'après la tradition japonaise, l'urushiol est la substance obtenue à partir de la sève de l'arbre à laque japonais *Toxicodendron vernicifluum* (ou *Rhus vernicifera*)<sup>9,10,14,45</sup>. Il s'agit d'un mélange de dérivés de type catéchol possédant, en position -3 du noyau aromatique, des chaînes hydrocarbonées en C<sub>15</sub> avec un certain nombre d'insaturations (Schéma 1). Le 3-[(8Z,11E,13Z)pentadéca-8,11,13-triényl]catéchol est le constituant majoritaire, tandis que deux autres triènes sont aussi présents (Schéma 4). Les travaux très récents de Miyakoshi *et al.* ont montré, au moyen d'analyses par GC/MS et de diverses caractérisations physico-chimiques, que de très faibles pourcentages de dérivés C<sub>17</sub> peuvent aussi être présents. Les structures triéniques sont responsables d'une grande partie des propriétés intéressantes de l'urushiol. En particulier, elles sont très polymérisables, ce qui explique que les résines qui en dérivent possèdent d'excellentes propriétés et une exceptionnelle résistance au vieillissement<sup>46</sup>. Comme l'urushiol sèche spontanément et très rapidement à l'air (en présence de traces de laccase), il est utilisé depuis des temps très anciens pour préparer la laque d'Orient. Il est récolté deux à trois fois par an, grâce à une incision suffisamment profonde de l'écorce de l'arbre qui permet d'atteindre le bois. Sa production annuelle mondiale, de plusieurs milliers de tonnes, tend à croître. La sève brute possède la composition type suivante, qui peut varier sensiblement selon la période de l'année : urushiol (plus de 60 %), eau 30 %, glycoprotéines 7 %, laccase 1 %<sup>16,47</sup>. Les laques sont préparées selon le procédé classique dit « sugurome », c'est-à-dire par chauffage à 40 °C à l'air durant 4 à 6 h en présence d'un taux d'humidité contrôlé. Par ailleurs, les systèmes triéniques seraient aussi impliqués au niveau des propriétés biologiques récemment observées.

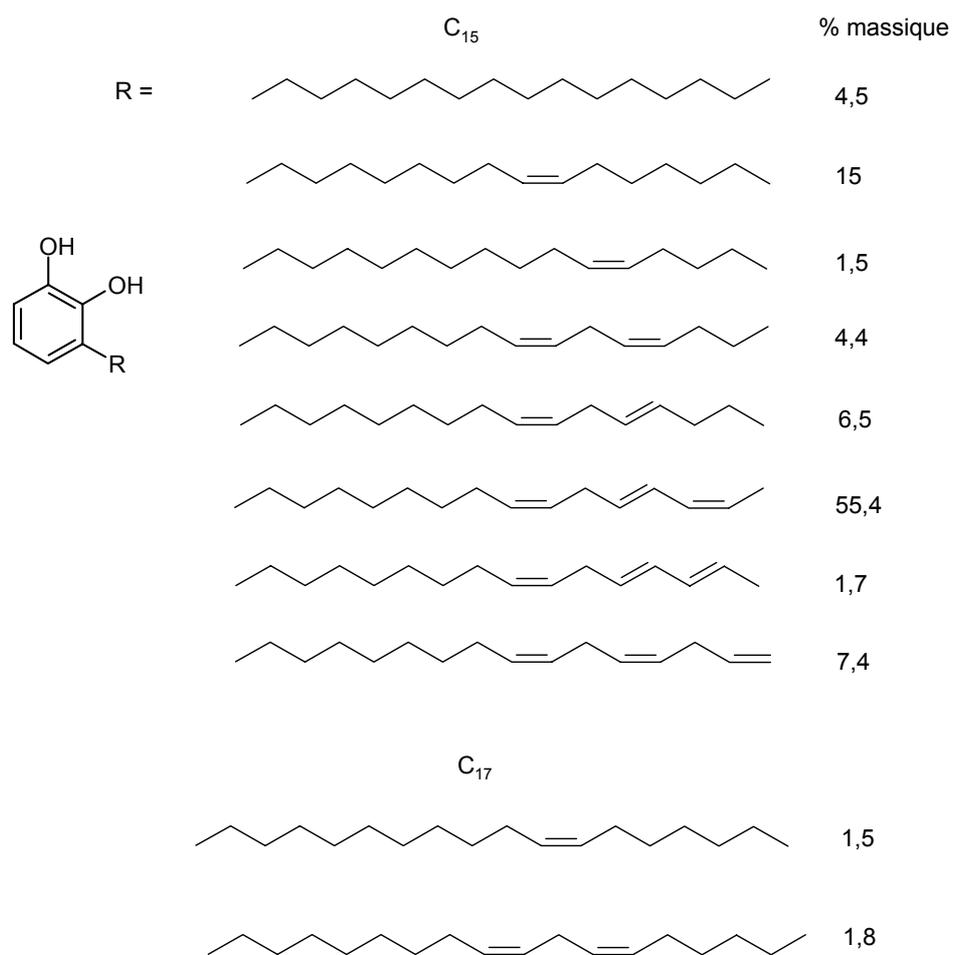


Schéma 4. Constituants de l'urushiol (arbre à laque japonais *R. vernicifera*)<sup>45</sup>.

## 4. LE LACCOL

Le laccol est une substance qui ressemble à l'urushiol mais dont les chaînes latérales sont en C<sub>17</sub>. (Schéma 1). C'est le constituant majoritaire de la sève de *Rhus succedanea*, une espèce que l'on trouve exclusivement au Nord du Vietnam et à Taiwan. Il peut aussi contenir un très faible pourcentage de dérivés catécholiques et phénoliques en C<sub>15</sub> ( $\leq 3\%$ ). Kumanotani a précisé que le laccol contenait huit dérivés en proportions très différentes, qui ne se distinguent que par le nombre et la position des liaisons éthyléniques de la chaîne latérale en C<sub>17</sub> (Schéma 4). On remarque que les études structurales complètes concernant le laccol vietnamien n'ont abouti que très récemment<sup>48,49</sup>. Ainsi, comme pour l'urushiol, un dérivé triénique est majoritaire : le 3-[(10Z,13E,15E)heptadéca-10,13,15-triényl]catéchol. Mais le pourcentage de la fraction organosoluble est moins important que dans le cas de l'urushiol (40 à 45 % du latex)<sup>41,50</sup>. La composition du laccol en monomères éthyléniques, tout comme celle de l'urushiol, dépend de plusieurs facteurs naturels comme le procédé de culture de l'arbre et la saison de la récolte<sup>48,51</sup>. Dans le cas du laccol vietnamien, certaines dénominations locales sont usitées : le produit brut de sécrétion est appelé « lac ». La matière première brute récoltée à partir des arbres est appelée « Sticklac » (elle ne doit pas être confondue avec la résine du même nom produite par un insecte, *Laccifer lacca*). Après lavage de la sève brute par une solution d'hypochlorite de sodium, on obtient le « bleached lac ». La substance huileuse obtenue après extraction de la sève est appelée « shellac ».

Comme l'urushiol, le laccol possède la particularité de se polymériser à l'air en présence de traces de laccase, trouvant des applications non seulement dans les peintures décoratives mais également dans les produits industriels comme les vernis d'isolation électrique et la préparation de composites à base de résines époxy<sup>52</sup>. Au Vietnam, la production annuelle de sticklac était estimée à plus de 100 t dans les années 80. Actuellement en pleine expansion, elle dépasserait plusieurs centaines de t/an dans les bonnes années. Ses utilisations principales se trouvent actuellement dans les objets d'art, l'ébénisterie et la production de gaines d'isolation électrique.

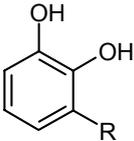
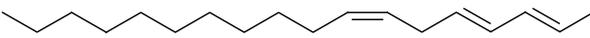
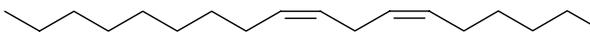
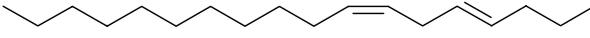
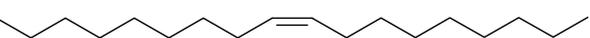
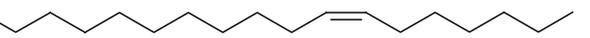
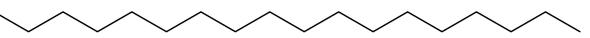
		$C_{17}$		(% massique)
	R =		10Z, 13E, 15E	40,26
			8Z, 11Z	3,50
			10Z, 13E	18,11
			8Z	2,59
			10Z	0,45
			12Z	0,20
				3,67
		$C_{15}$		

Schéma 5. Composition du laccol vietnamien (*R. succedanea*)<sup>48,50</sup>.

## 5. AUTRES PHÉNOLS AMPHIPHILES

La répartition du genre *Toxicodendron* dans le monde a été étudiée par divers auteurs<sup>41,42,53-58</sup>. Bon nombre d'espèces secrètent des latex dont la partie organique est apparentée à l'urushiol. Ainsi, parmi les espèces les plus répandues en Amérique du Nord, on trouve : « Poison ivy » (*T. radicans*, *T. rydbergii*) contenant des catéchols avec des chaînes en C<sub>15</sub>, « Poison oak » (*T. diversilobum*) contenant des chaînes en C<sub>17</sub> et « Poison sumac » (*T. toxicarium* à l'Est, *T. vernix* à l'Ouest)<sup>59,60</sup>. Le bhilawanol, extrait du fruit de *Semecarpus anacardium*, est un catéchol en C<sub>15</sub>, qui ressemble à l'urushiol mais de composition différente<sup>61-63</sup>.

Des substances analogues se trouvent aussi dans *T. vernicifluum*, qui possède une grande importance commerciale en Orient, et *Metopium toxiferum*. Enfin, d'autres espèces contenant de l'urushiol ont été répertoriées, mais les dérivés phénoliques n'ont pas encore tous été complètement identifiés : *Melanorrhoea laccifera* (Laos, Thaïlande et Cambodge) et *Metopium brownei* (que l'on rencontre exclusivement autour du Golfe du Mexique). À titre d'exemple, il a récemment été montré que l'urushiol issu de cette espèce possédait diverses propriétés médicinales intéressantes<sup>64,65</sup>. De son côté, le thitsiol correspond aux dérivés du catéchol possédant des chaînes en C<sub>15</sub>, substituées en position -4 du noyau benzénique. On le trouve essentiellement au Myanmar et en Thaïlande dans la sève de *Melanorrhoea usitate*, mélangé avec du laccol (en C<sub>17</sub>).

Certaines variantes structurales de phénols amphiphiles existent dans d'autres espèces végétales, par exemple des dérivés de type résorcinol<sup>12,66,67</sup>. Ainsi, le fruit de *Gingko biloba* (espèce très répandue originaire de Corée) contient de tels produits portant des chaînes en C<sub>15</sub> et C<sub>17</sub><sup>66,68</sup>. D'autres genres de la famille *Anacardiaceae* produisant des lipides phénoliques en quantités appréciables doivent aussi être mentionnés (*Gluta*, *Mangifera*...). Signalons enfin que des phénols naturels de structures voisines, mais possédant des chaînes de longueurs différentes, ont été découverts dans le règne animal. Leur abondance est bien moindre<sup>66,69</sup>.

## 6. PROPRIÉTÉS

### 6.1. Caractérisations structurales, synthèses

La position de la chaîne  $C_{15}$  en -3 sur le noyau benzénique de l'urushiol avait été déterminée pour la première fois par Majima<sup>70</sup>. Par contre, la détermination des constituants et des positions des doubles liaisons des chaînes a été réalisée récemment, grâce à des études structurales mettant en jeu des techniques de séparation chromatographique perfectionnées associées à des caractérisations spectroscopiques performantes<sup>71,72</sup>. Parallèlement, ces recherches correspondaient à la nécessité de mieux comprendre certaines propriétés biologiques et à la volonté d'améliorer les caractéristiques des laques. Elles se sont appuyées sur de nouvelles synthèses, parmi lesquelles les réactions de Wittig ont joué un rôle clé en vue de moduler les structures des chaînes latérales<sup>45,51,66,73-93</sup>.

Kumanotani a récemment résumé, d'une manière très schématique, les stratégies de synthèse de ces catéchols (Schéma 6)<sup>41</sup> :

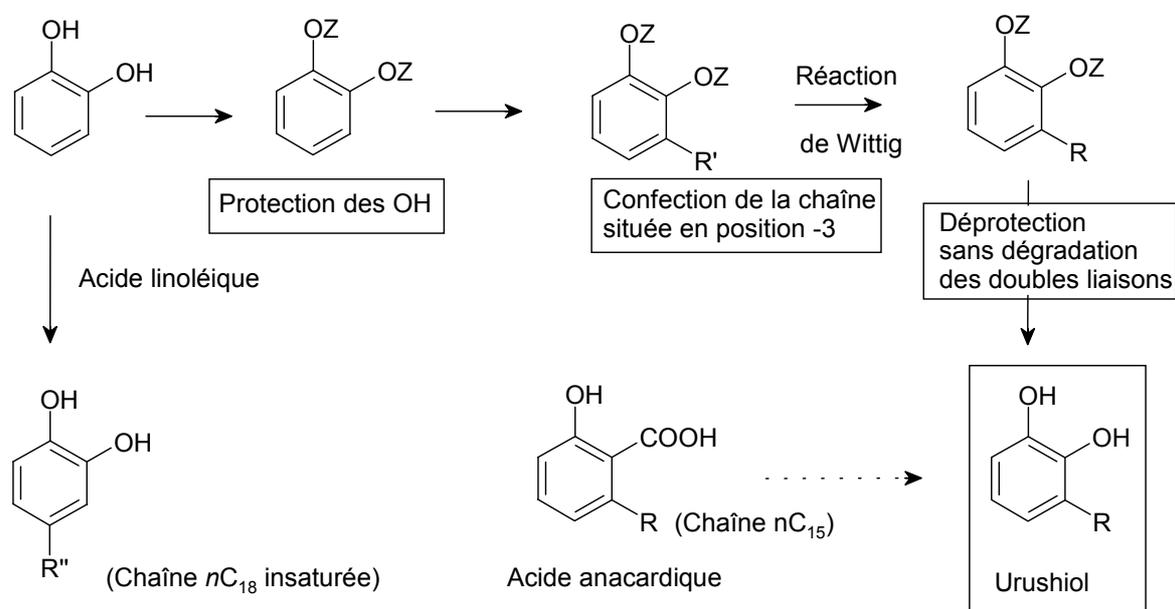


Schéma 6. Synthèse des catéchols amphiphiles naturels.

Pour sa part, Miyakoshi est l'un des auteurs qui ont le plus fait progresser les connaissances sur la structure des phénols à longues chaînes d'origine naturelle au cours de ces dernières années<sup>45,94,95</sup>. Par exemple, il a montré que les composés majoritaires des latex de *R. vernicifera*, *R. succedanea* et *M. usitate* étaient respectivement l'urushiol, le laccol et le thitsiol. Il a aussi montré que, dans le cas du laccol, la proportion de diènes est plus élevée et, en contrepartie, celle de triène plus faible. De plus, il a différencié la composition des laccols selon leur provenance.

## 6.2. Propriétés biologiques

Certaines anacardiées sont responsables de problèmes de santé publique, notamment en Amérique, car leur feuillage peut provoquer de graves dermatoses par contact cutané accidentel. En effet, les lipides phénoliques incriminés, qui provoquent chez de nombreux sujets des réactions allergiques, sont des haptènes qui affecteraient les cellules du derme (cellules de Langerhan)<sup>96,97</sup>. La longue chaîne carbonée lipophile faciliterait leur migration à travers les couches cellulaires par des interactions hydrophobes. Cette toxicité semble modulée par les facteurs structuraux liés à la chaîne carbonée (nombre et position des insaturations).<sup>53,98,99</sup>

Mais leur rôle biologique est ambivalent car ils ont aussi des propriétés anticancéreuses très intéressantes, comme l'ont montré diverses études récentes<sup>19-26</sup>. Les mécanismes d'action ont été étudiés dans certains cas, notamment les 5-alkylrésorcinol, pour lesquels une affinité particulière avec l'ADN a été trouvée : ils entraînent la scission de celui-ci, avec une efficacité qui se trouve modulée par la longueur de la chaîne. Cette attaque, qui peut avoir lieu en présence de Cu(II) et d'oxygène moléculaire, se ferait avec passage par une quinone et formation d'un radical superoxyde. Cette dernière espèce couperait l'ADN selon une série de réactions en cascade, impliquant la dismutation du radical en peroxyde d'hydrogène et radicaux  $\bullet\text{OH}$  via une réaction de Fenton (en présence de métal)<sup>26,100-104</sup>. De même, de nouvelles propriétés anticancéreuses ont récemment été mises en évidence à partir de certaines substances voisines issues d'une variété originaire de Taiwan<sup>105</sup> et qui, semble-t-il, ne sont pas décelées dans les espèces provenant du Vietnam<sup>48</sup>.

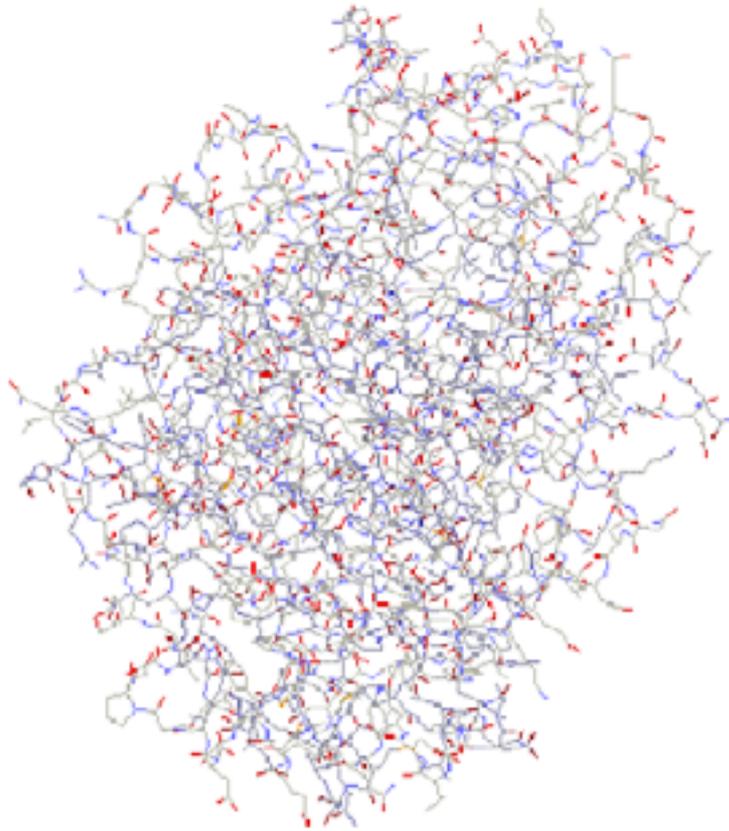
Les dérivés d'*Anacardium occidentale* ont, pour leur part, diverses propriétés biologiques (molluscicides, antibactériennes ou antipaludéennes)<sup>106-108</sup>. En ce qui concerne les alkylrésor-

cinols, un aperçu général de leurs propriétés biologiques a été donné par Tyman<sup>11,12</sup>. De leur côté, les bhilawanols ont révélé sur ce plan des propriétés relativement intéressantes<sup>109-111</sup>.

### **6.3. Rôle de la laccase dans la polymérisation enzymatique des lipides phénoliques naturels**

L'histoire de la laccase, enzyme connue depuis fort longtemps mais qui fait encore l'objet d'intenses recherches, est étroitement associée à celle du laccol et de l'urushiol<sup>112-120</sup>. En effet, bien que l'art des laques séchant spontanément à l'air fut développé en Chine depuis des millénaires, les premières études sur la polymérisation de l'acide urushique de *R. vernicifera* (ultérieurement appelé urushiol par Majima), ont débuté au Japon en 1883 avec les travaux de H. Yoshida sur l'urushi<sup>112</sup>. Ce savant japonais s'était notamment attaché à décrire le rôle de la partie du latex insoluble dans l'alcool et l'eau bouillante. Il appela celle-ci diastase. Sa publication retint rapidement l'attention de plusieurs chimistes européens dont G. Bertrand. Peu de temps après, en travaillant sur la sève de l'arbre à laque d'Indochine (*R. succedanea*), ce dernier découvrit que la polymérisation du laccol était catalysée par une substance provenant de la gomme du latex. Il appela celle-ci laccase<sup>113</sup>. Effectuant lui-même ses expériences, il dut interrompre ses travaux en raison d'un grave problème d'allergie. D. Keilin et A. Tissières apportèrent ensuite plus de clarté sur le rôle de la laccase<sup>118</sup>. Par la suite, l'oxydation des phénols est apparue comme une réaction générale dans la biosynthèse de nombreux produits naturels et divers travaux portant sur l'étude du rôle de la laccase dans la polymérisation des urushiols et la stabilité des produits furent décrits<sup>121-125</sup>. Ainsi, l'utilisation des réactions de couplage oxydatif catalysées par les enzymes est devenue l'un des objectifs essentiels de la chimie durant des années<sup>126-128</sup>.

La laccase, qui n'existe qu'en très faible quantité dans les latex de *R. vernicifera* et *R. succedanea*, est une oxydo-réductase qui joue un rôle clé dans les processus de biosynthèse des végétaux. Cette glycoprotéine contient 4 atomes de cuivre par molécule (enzyme bleue) et possède une masse moléculaire de  $1,2-1,4 \cdot 10^5$  Da, avec un rapport pondéral carbohydrate/protéine de 45 : 55, spécifique de l'oxydation des dérivés *ortho*- et *paradihydroxy*-benzènes (et diaminobenzènes).



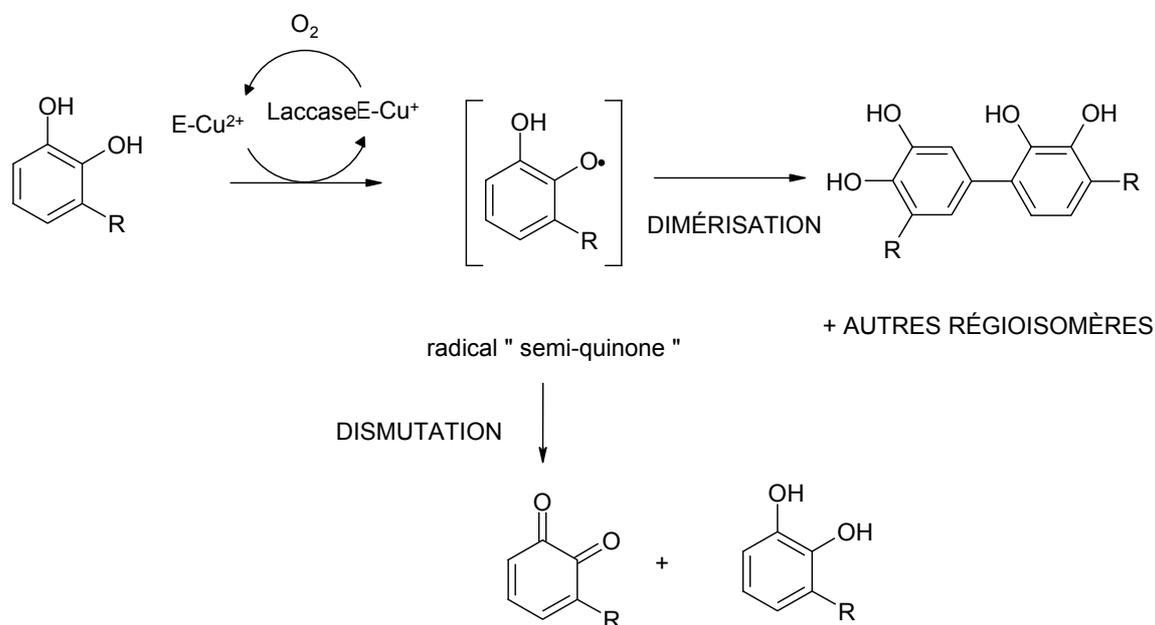
**Schéma 7. Structure complexe d'une laccase.**

Les atomes de cuivre se répartissent selon trois types d'ions avec une distribution unique, à la différence de certaines autres enzymes apparentées (Schéma 8)<sup>129,130</sup>. La laccase catalyse la réduction à quatre électrons de l'oxygène moléculaire en eau, en présence d'une grande variété de substances parmi lesquelles les polyphénols. La stabilité de la laccase de l'arbre à laque japonais a été étudiée dans diverses conditions, mais, à la différence de certaines laccases issues de champignons, sa structure par rayons X n'a pas encore pu être obtenue<sup>97,121</sup>.

Récemment, il a été montré que son action pouvait être étendue à la polymérisation de l'urushiol et du laccol synthétique, dans les mêmes conditions que les produits naturels<sup>16,131</sup>.

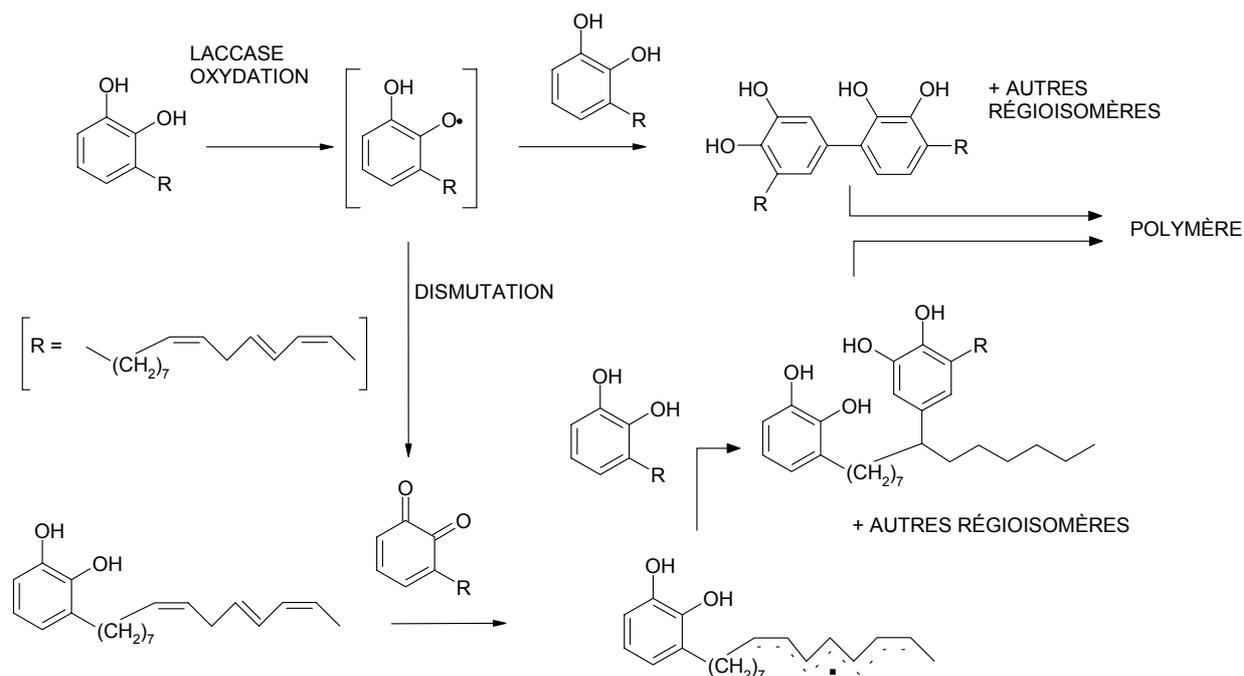


Les radicaux dismutent et se dimérisent<sup>120</sup>, avec formation de liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène (Schéma 10)<sup>134,135</sup>.



**Schéma 10. Dimérisation et dismutation des radicaux phénoxyle en présence d'enzyme.**

Dans le cas des phénols à longues chaînes, Kumanotani avait montré que 4 sortes de dimères pouvaient se former *via* les couplages au niveau des groupes phényle et des chaînes latérales insaturées, ainsi que la formation de composés benzofuraniques<sup>136</sup>. Au total, une vingtaine de dimères différents résultant de couplages C-C et C-O ont été identifiés. Selon ces mêmes auteurs, une polymérisation cationique pourrait être induite par un processus de déshydrogénation du système triénique en présence de quinone intermédiaire (Schéma 11). En effet, le caractère ionique de ces réactions, qui sont sensibles à la polarité des solvants, aurait été démontré<sup>41</sup>.



**Schéma 11. Polymérisation enzymatique de l'urushiol en présence de laccase.**

En résumé, la polymérisation enzymatique à l'air de l'urushiol s'effectue selon 3 étapes principales :

- l'urushiol est oxydé par la laccase  $\text{Enz}(\text{Cu}^{2+})$  pour donner un radical semi-quinone et  $\text{Enz}(\text{Cu}^+)$ . Cette dernière espèce est à son tour oxydée par l'oxygène avec formation d'eau.
- Le radical semi-quinone peut subir deux processus : *i*) attaquer l'urushiol et conduire à des dérivés de structure biphenyle et dibenzofurane, *ii*) dismuter pour donner « l'urushiol-quinone ». Ce dernier attaquerait les hydrogènes situés sur les chaînes selon un mécanisme non clarifié à ce jour.
- La séparation des dimères formés au cours du processus s'effectuerait alors que les monomères seraient adsorbés préférentiellement sur la laccase, ce qui permettrait au processus de polymérisation de se poursuivre.

Signalons qu'une nouvelle méthode de réticulation non enzymatique du laccol, impliquant l'addition d'acide silicique au système triénique, a récemment été décrite<sup>137</sup>.

## **PARTIE II : RÉSULTATS**



# 1. SYNTHÈSE DE NOUVEAUX AGENTS DE COUPLAGE SILICIÉS À PARTIR DE LIPIDES PHÉNOLIQUES

## 1.1. Introduction

Dans le cadre de nos objectifs visant à synthétiser de nouveaux agents de couplages siliciés à partir de lipides phénoliques, l'hydrosilylation par des trialcoxysilanes de deux types de substrats dérivés a été envisagée : *i)* les allyléthers aromatiques, *ii)* les produits de transposition de Claisen correspondants.

On remarque que la synthèse de molécules siliciées *via* l'hydrosilylation des produits de transposition de Claisen des allyléthers aromatiques a été relativement peu exploitée. Pourtant, cette voie présente *a priori* divers atouts remarquables. Ainsi, les fonctions OH phénoliques sont inertes vis à vis des hydrogénosilanes, dans certaines conditions opératoires, tandis que des catalyseurs à base de Pt permettent d'effectuer les transformations dans des conditions douces (une activation des réactions a même été observée par certains auteurs)<sup>138</sup>. La sélectivité sur le carbone terminal le plus dégagé du groupe allyle est généralement excellente. L'hydrosilylation de phénols possédant des groupes allyle et conduisant à des polysiloxanes fonctionnels a été rapportée<sup>139</sup>, notamment dans des brevets (par exemple dans le cas de l'eugénol et de l'allylphénol), mais les dérivés allyliques de phénols à longues chaînes n'ont pas été exploités, ni pour la synthèse d'agents de couplage, ni pour celle de polysiloxanes fonctionnalisés, hormis un travail effectué récemment au laboratoire<sup>140</sup>.

Dans ce contexte, nous avons examiné la transposition de Claisen dans le cas des mono- et biallyléthers dérivés du laccol. Afin de simplifier les caractérisations structurales et éviter des processus éventuels d'oxydation de la chaîne latérale, le 3-heptadécylcatéchol, obtenu par hydrogénation, a été plus particulièrement examiné.

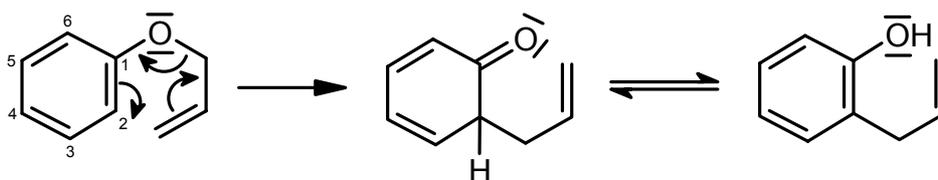
## 1.2. Rappel bibliographique : sélectivité de la transposition de Claisen des allyléthers aromatiques

### 1.2.1. Introduction

La transposition de Claisen des allyléthers aromatiques est une des méthodes de création de liaison carbone-carbone les plus usitées. Eu égard aux vastes possibilités qu'elle offre en synthèse organique, elle suscite constamment un vif intérêt en recherche, tant au plan théorique que pratique<sup>141,142</sup>. Elle doit ce succès à une sélectivité intéressante et des conditions de mise en œuvre simples et adaptées à la transformation de substrats fragiles<sup>143</sup>. L'accès aux précurseurs est généralement direct au moyen d'une réaction de Williamson<sup>144</sup>. La transposition de Claisen a été utilisée dans de nombreuses synthèses de molécules complexes et a fait sans cesse l'objet de nouveaux développements, comme le montrent diverses publications récentes concernant, par exemple, les transpositions énantiosélectives<sup>145-147</sup>.

La réaction dite normale procède selon une migration sigmatropique-[3,3] en position *ortho* du noyau benzénique (Schéma 12). Elle est le plus souvent effectuée à une température relativement élevée, comprise entre 170 et 190 °C, mais de nombreuses conditions opératoires différentes ont été employées. Certains catalyseurs autorisent des températures assez basses dans le cas de substrats fragiles, ce qui peut parallèlement entraîner des changements de sélectivité plus ou moins prononcés. De très nombreux travaux en vue de rationaliser les effets de la nature et de la position des substituants du noyau benzénique sur la sélectivité ont été décrits. La transposition de Claisen enzymatique est la seule réaction de ce type ayant été mentionnée jusqu'à présent<sup>148</sup>.

Globalement, la réaction procède selon un processus électrocyclique intramoléculaire impliquant la migration d'une liaison  $\sigma$  et d'un système  $\pi$  à un autre.



**Schéma 12. Transposition de Claisen de l'allylphényléther : transfert électrocyclique [3,3].**

Sur le plan théorique, l'étude de la nature des états de transition continue de faire l'objet de diverses recherches<sup>149-153</sup>.

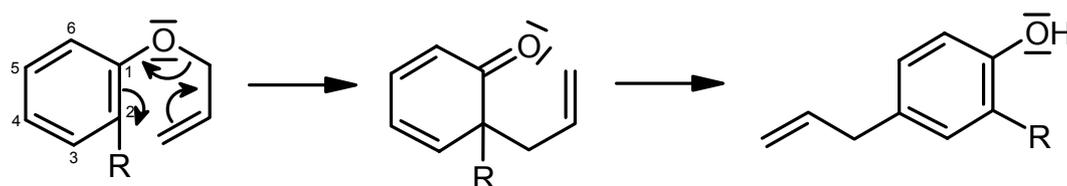
Parmi les catalyseurs les plus employés, on trouve les acides de Lewis faibles<sup>154,155</sup>. Ainsi, le chlorure de diéthylaluminium s'est avéré l'un des plus utiles car il permet d'effectuer la réaction dans des conditions très douces, à température proche de l'ambiante<sup>154</sup>. Il a été montré récemment au Laboratoire qu'il permettait d'effectuer la réaction dans le cas de l'allylcardanyléther, alors que la voie thermique donnait un polymère<sup>140,156</sup>. Les réactions de cyclocarbonylation régiosélectives de dérivés du cardanol décrites récemment constituent un nouvel exemple de l'intérêt sans cesse renouvelé de la transposition de Claisen<sup>157</sup>. Par ailleurs, des approches utilisant les zéolithes ont été mentionnées dans certains cas associant la photochimie (photo-Claisen)<sup>158-161</sup>. De nouvelles réactions tandem et l'emploi de catalyseurs énantiosélectifs constituent autant de développements nouveaux et récents<sup>146,162,163</sup>.

## 1.2.2. Sélectivité

D'une façon générale, la réaction des éthers allyliques dérivés de phénols conduit aux dérivés de transposition en *ortho*, lorsque ces positions sont libres, mais il existe des exceptions. En effet, certaines particularités sont observées au plan de la sélectivité en ce qui concerne les phénols substitués en position -2 (ou *ortho*-) et les catéchols substitués en position -3.

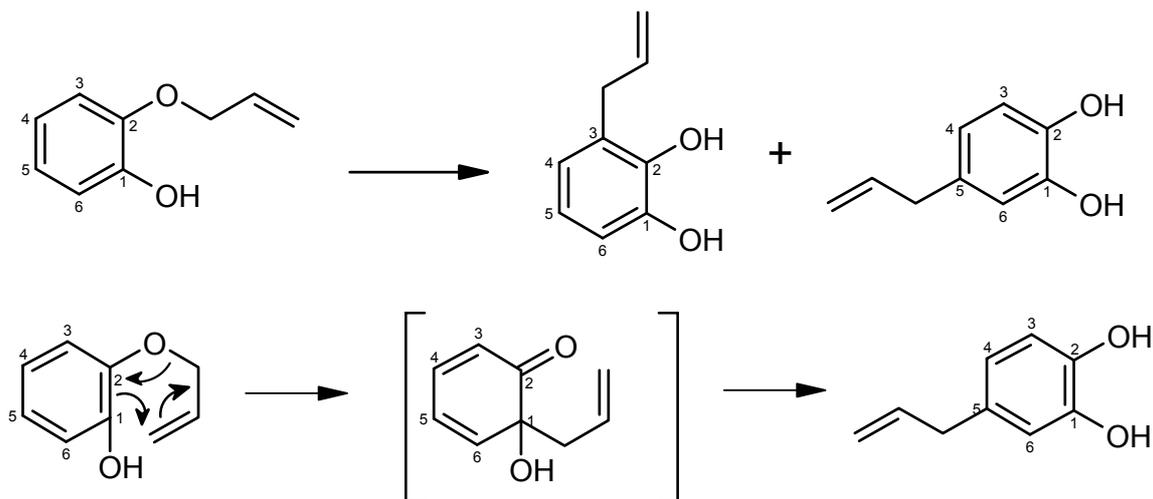
### 1.2.2.1. Cas où une position *ortho*- est substituée par un groupe R

On observe alors fréquemment le mélange des produits de transposition *ortho*- et *para*-. Dans ce cas, la réaction procède selon une attaque en position *ortho* (du côté du H et du côté du groupe R), suivie d'une transposition de Cope du diène -1,5 intermédiaire (Schéma 13).



**Schéma 13. Position *ortho*- occupée : formation du dérivé *para*- via une transposition de Cope.**



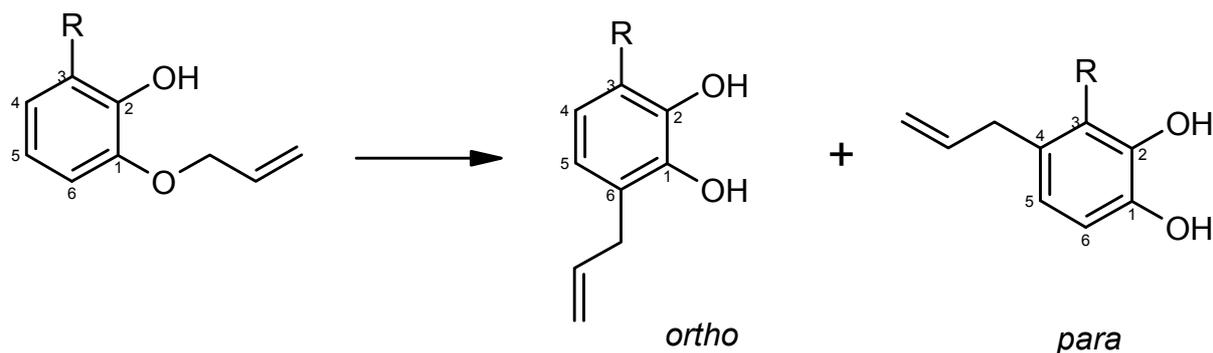


**Schéma 15. Transposition de Claisen du 2-allyloxyphénol.**

Comme pour les allylphénols substitués, la formation du 5-allylcatéchol s'explique par une double migration du groupe allyle.

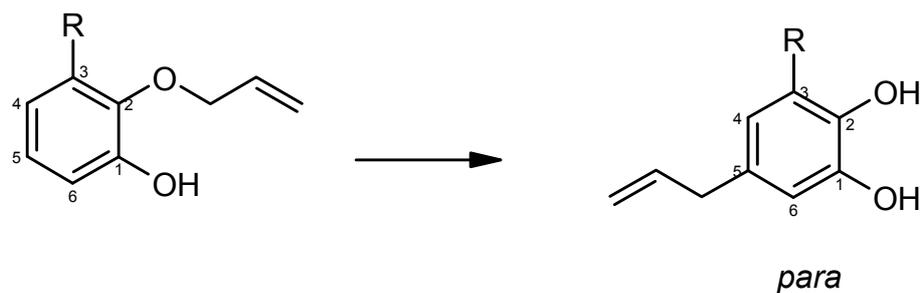
Dans le cas d'éthers de catéchols substitué en -3, deux possibilités se présentent (Schéma 16) :

- Lorsque la fonction allyléther se trouve en position -1, les produits transposés en *ortho-para* sont obtenus<sup>168</sup>.



**Schéma 16. Transposition de Claisen des éthers de catéchol substitués en -3.**

- Lorsque la fonction allyléther se trouve en position -2, les deux positions *ortho* sont alors occupées et le produit de transposition *para* est exclusivement observé.

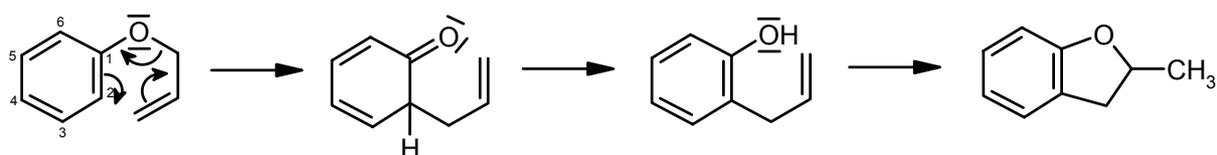


**Schéma 17. Transposition de Claisen lorsque les deux positions *ortho* sont occupées.**

Il est intéressant de souligner que, dans le cas de synthèses mettant en jeu des substrats complexes de type catéchol substitué en position -3, l'utilisation de  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  comme catalyseur offre aussi l'avantage d'éviter la deuxième transposition (*i.e.* transposition de Cope) qui conduit au dérivé *para*<sup>169</sup>.

La transposition de Claisen en position *méta* n'est presque jamais observée. Cependant, un cas exceptionnel de transposition anormale a conduit au dérivé transposé *méta* au lieu de *para*<sup>168,170</sup>.

Par ailleurs, des produits de structure benzofurane peuvent être obtenus lorsqu'une deuxième réaction intramoléculaire a lieu (Schéma 18)<sup>171</sup> :



**Schéma 18. Transposition de Claisen donnant une structure benzofurane.**

## 1.3. Résultats

### 1.3.1. Synthèse d'agents de couplage siliciés à partir du 3-pentadécylphénol

#### 1.3.1.1. Hydrosilylation de l'allyl(3-pentadécylphényl)éther 3

Nous avons exploité ce dérivé de deux manières : *i*) en effectuant directement une réaction d'hydrosilylation, *ii*) en effectuant la transposition de Claisen suivie d'une hydrosilylation.

##### 1.3.1.1.1. Rappels bibliographiques

###### 1.3.1.1.1.1. Synthèse de l'allyl(3-pentadécyl)phényléther 3

Cette matière première est synthétisée *via* l'hydrogénation du cardanol **1**, conduisant au 3-pentadécylphénol **2** puis à l'éther **3** (Schéma 19)<sup>170,172</sup> :

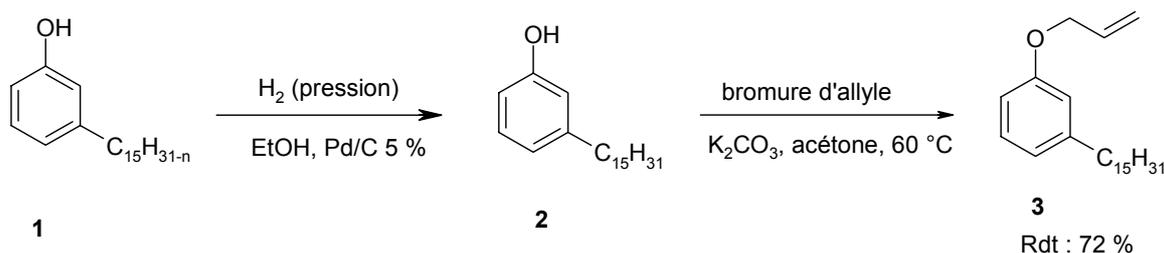


Schéma 19. Synthèse de l'allyl(3-pentadécylphényl)éther.

###### 1.3.1.1.1.2. Synthèse de dérivés trialcoxylés à partir de 3

D'après la bibliographie, un brevet et une publication seulement font état de la modification de matériaux issus du cardanol par des dérivés organosiliciés. Il s'agit respectivement de l'hydrosilylation du cardanol par le pentaméthylidisiloxane et d'une voie indirecte de synthèse d'un agent de couplage par hydrosilylation de l'éther allylique du cardanol **1** et du (3-pentadécyl)phénol **3** par le trichlorosilane, suivie d'une alcoolyse, en vue d'applications vers les matériaux « hautes températures »<sup>173,174</sup>. Ces deux voies font appel à l'acide chloroplatinique comme catalyseur, mais aucune description structurale détaillée n'est donnée.

### 1.3.1.1.2. Réaction de 3 avec le triéthoxysilane

Pour notre part, nous avons d'abord effectué l'hydrosilylation de l'allyléther **3** dont la chaîne latérale est saturée, en présence de triéthoxysilane et du catalyseur de Karstedt (Schéma 20). Nous avons obtenu le dérivé **4** avec un excellent rendement après distillation ( $\geq 95\%$ ).

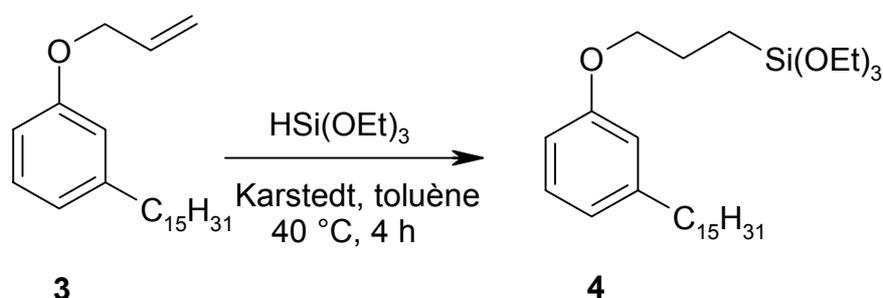


Schéma 20. Hydrosilylation de **3**.

Le spectre IR de **4** présente la bande caractéristique de la vibration d'élongation Si-O à  $1081\text{ cm}^{-1}$ , tandis que la bande correspondant à la double liaison éthylénique n'existe plus. Les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  permettent d'affirmer que l'addition du silicium est régiospécifique sur le carbone éthylénique terminal.

### 1.3.1.2. Synthèse d'agents de couplage siliciés portant un groupe glycidyle

#### 1.3.1.2.1. Rappel : transposition de Claisen de l'allyl(3-pentadécylphényl)éther **3**

Nous avons employé la voie récemment mise au point au Laboratoire, en utilisant le chlorure de diéthylaluminium comme catalyseur à température ambiante (Schéma 21).

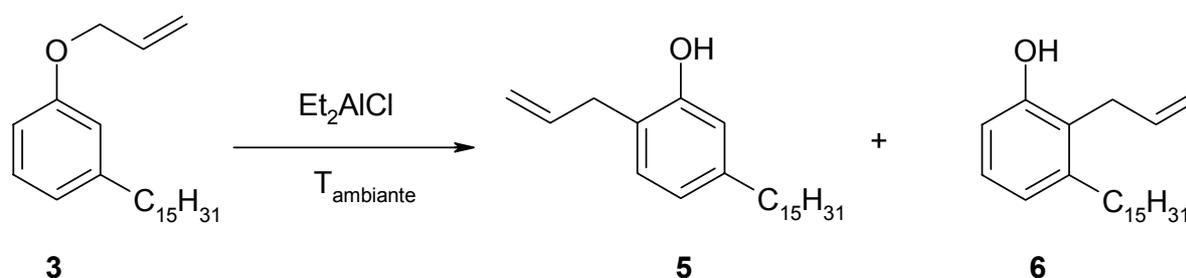


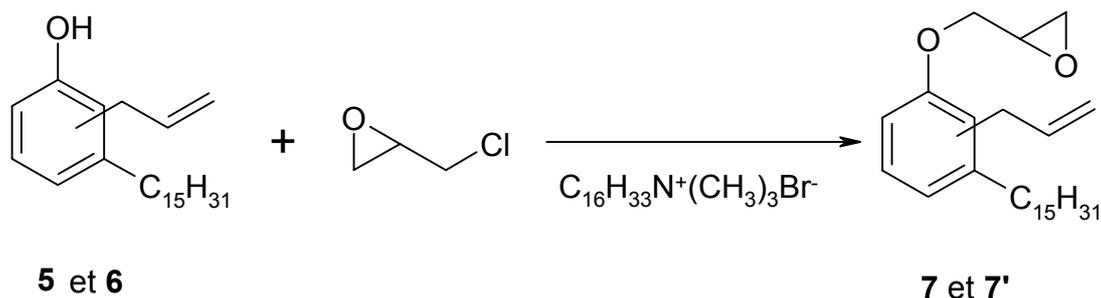
Schéma 21. Transposition de Claisen catalysée de l'allyl(3-pentadécylphényl)éther **3**.

Les produits transposés ont été obtenus avec d'excellents rendements. La sélectivité observée (5/6 = 55/45) reste à peu près la même que par la voie thermique, ce qui confirme que l'effet de la longue chaîne carbonée diffère peu de celui du groupe méthyle<sup>140,152</sup>.

Dans le cadre des études que nous voulions mener dans le domaine des agents de couplage, faisant appel à des quantités relativement importantes de matières premières, les deux isomères n'ont pas été séparés pour accomplir les synthèses suivantes.

### 1.3.1.2.2. Préparation d'éthers glycidiques à partir des produits de transposition

Les isomères **5** et **6** sont traités par l'épichlorhydrine, en présence de bromure de cétyltriméthylammonium comme agent de transfert de phase. Ces conditions ont permis d'améliorer le rendement par rapport à une précédente synthèse effectuée au laboratoire (81 % au lieu de 74 %)<sup>140</sup> :

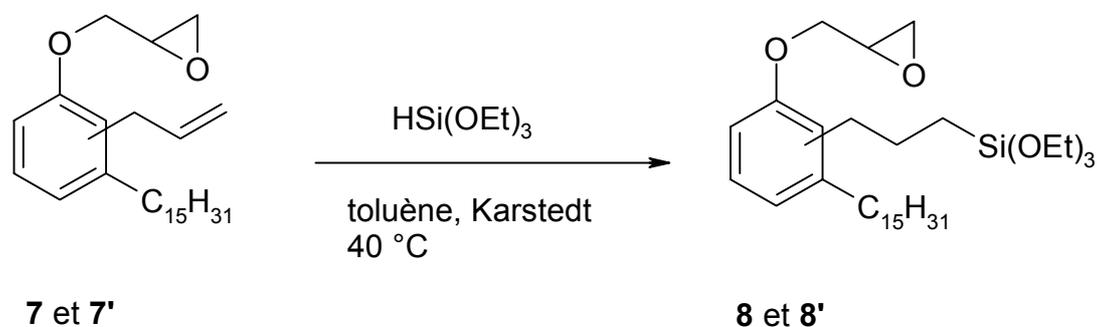


**Schéma 22. Synthèse d'éthers glycidiques à partir des produits de transposition de l'allyl(3-pentadécylphényl)éther.**

Sur le spectre IR, on observe la disparition la bande de vibration du groupe  $OH$  à  $3318\text{ cm}^{-1}$  et la présence d'une nouvelle bande très intense à  $1259\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration du groupe éther ( $Ar-O-CH_2$ ). La bande du groupe époxyde, de faible intensité, se situe à  $914\text{ cm}^{-1}$ . Sur le spectre de RMN  $^1H$ , les déplacements chimiques des protons du squelette (3-pentadécyl)phényle ne changent pas, tandis qu'apparaissent les nouveaux signaux du groupe glycidyle à 4,1 ppm, 3,4 ppm et 2,8 ppm.

### 1.3.1.2.3. Hydrosilylation du mélange d'isomères 7, 7' par le triéthoxysilane

Le mélange des isomères 7 et 7' a été traité ensuite par le triéthoxysilane dans le toluène en présence du catalyseur de Karstedt à la température de 40 °C (le rendement en produit distillé est supérieur à 95 %) (Schéma 23).



**Schéma 23. Synthèse de nouveaux agents de couplage siliciés possédant un groupe glycidyle.**

Les isomères 8 et 8' sont remarquablement stables puisque le mélange a été distillé. De plus, le groupe époxyde est apparu inerte vis-à-vis de la liaison Si-H dans les conditions opératoires utilisées.

## 1.3.2. Synthèse d'agents de couplage siliciés à partir du 3-heptadécylcatéchol

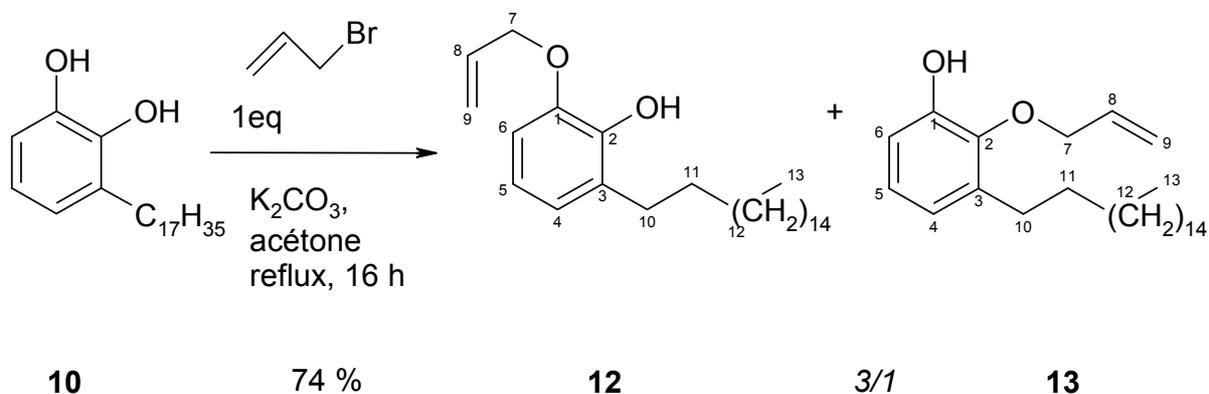
### 1.3.2.1. Synthèse du 3-heptadécylcatéchol

Selon le même mode opératoire que précédemment, le laccol 9 a été hydrogéné sous pression en présence du catalyseur Pd/C (5 %). Après distillation sous vide à 190-200 °C/0,01 Pa, on a obtenu le 3-heptadécylcatéchol 10 avec un rendement élevé. Signalons que le dérivé C<sub>15</sub>, qui pouvait être présent en faible pourcentage (Schéma 1), est éliminé lors de cette opération.



### 1.3.2.3. Synthèse des éthers monoallyliques **12**, **13**

Parallèlement, les deux monoéthers du 3-heptadécylcatéchol ont été préparés par allylation avec 1 eq. de bromure d'allyle (Schéma 26). Ils ont été séparés et purifiés par chromatographie sur colonne de silice.



**Schéma 26.** Synthèse des monoallyléthers **12** et **13**.

La proportion entre **12** et **13** est de 3/1. La prépondérance de l'isomère **12** est probablement due à l'encombrement stérique plus faible que pour l'isomère **13**.

Les spectres RMN du proton des deux éthers **12** et **13** ne diffèrent que par le déplacement chimique des protons H-7 (Schéma 26), dont le massif apparaît vers 4,13 et 4,39 ppm respectivement.

Le spectre HMBC de l'isomère **12** (Figure 1) montre les corrélations entre le carbone C-3 et le proton OH d'une part, et entre C-1 et les protons H-7 d'autre part, qui n'existent pas dans le cas de l'isomère **13** (Figure 2). Cela confirme que le groupe allyloxy est lié à C-1 dans ce cas.

Par contre, pour l'isomère **13**, la corrélation entre OH et C-6 dans le spectre HMBC confirme que le groupe OH est porté par C-1. La corrélation entre C-2 et les protons H-7 corrobore cette attribution.

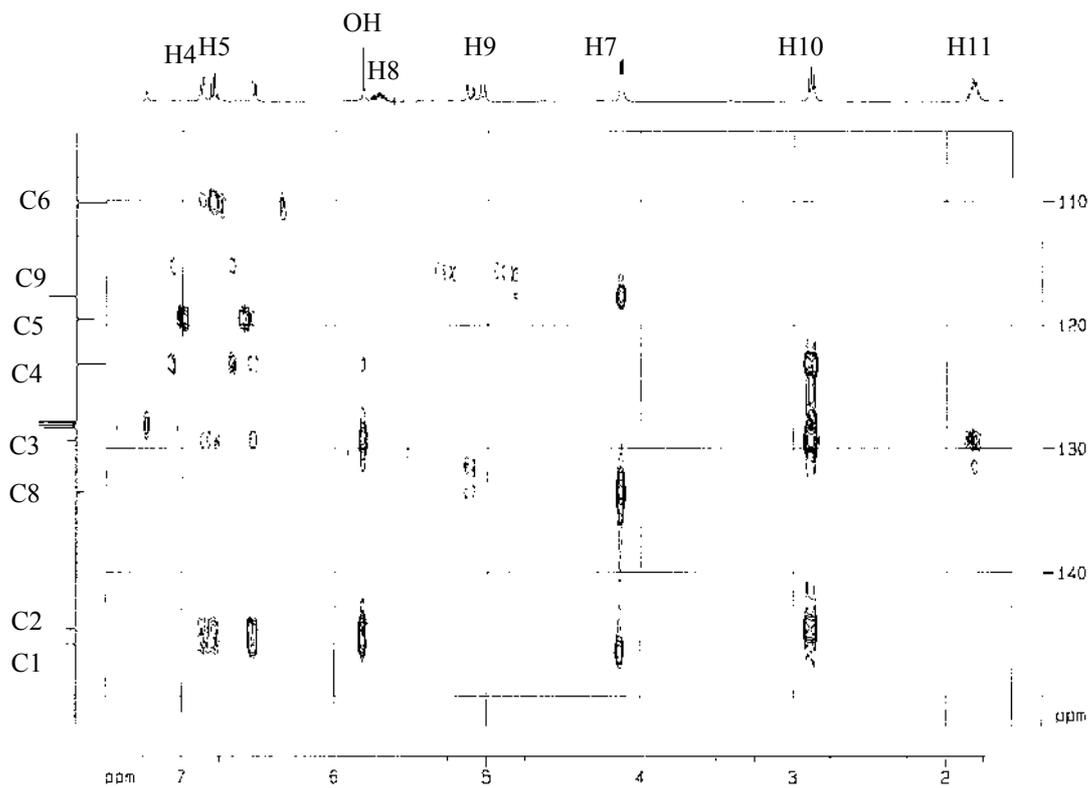
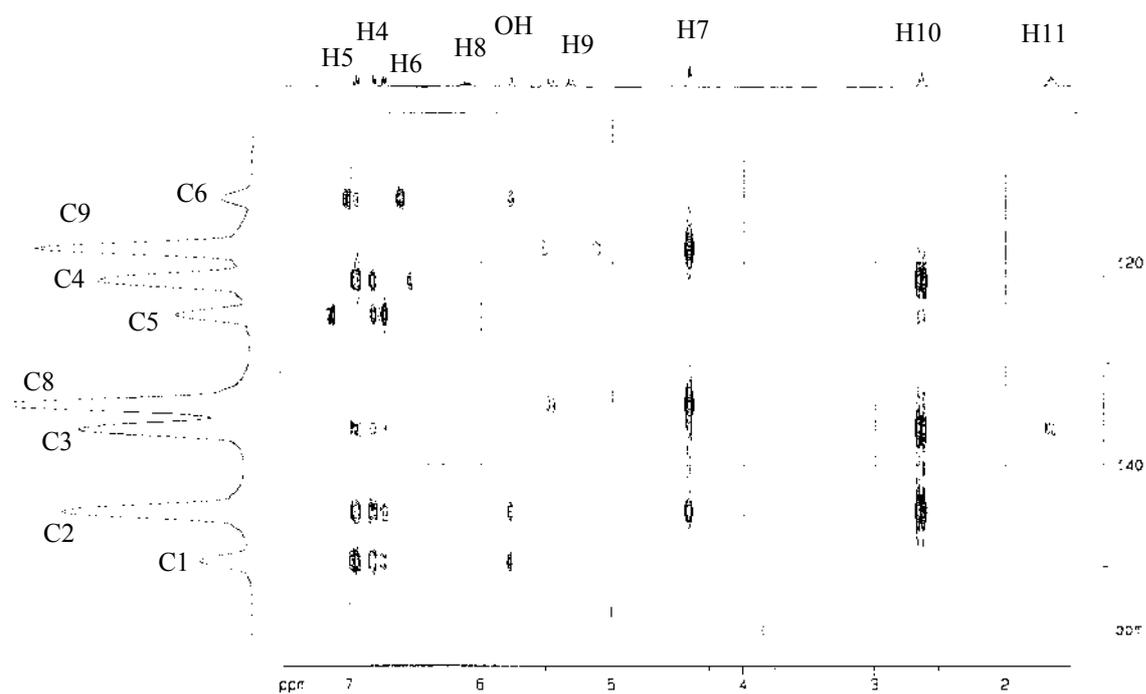


Figure 1. Spectre HMBC de 12.



**Figure 2.** Spectre HMBC de **13**.

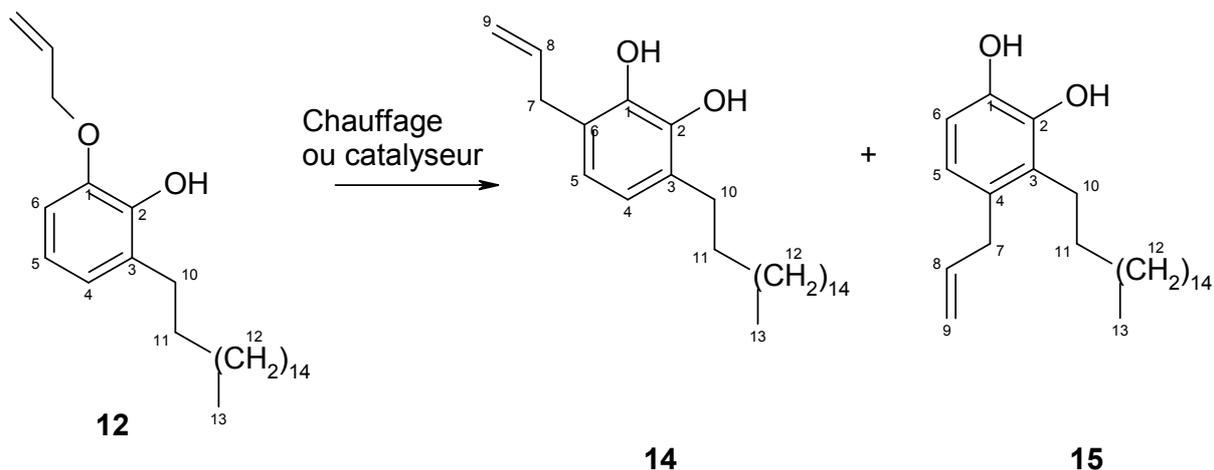
#### 1.3.2.4. Étude de la transposition de Claisen

La transposition de Claisen a été effectuée sur les 3 éthers allyliques du 3-heptadécylcatéchol par les méthodes thermique et catalytique.

##### 1.3.2.4.1. Monoallyléthers **12** et **13**

###### 1.3.2.4.1.1. Cas de **12**

La transposition de Claisen dans le cas de **12** conduit au mélange de deux isomères transposés en *ortho* et *para* (Schéma 27).



**Schéma 27. Transposition de Claisen du monoéther 12.**

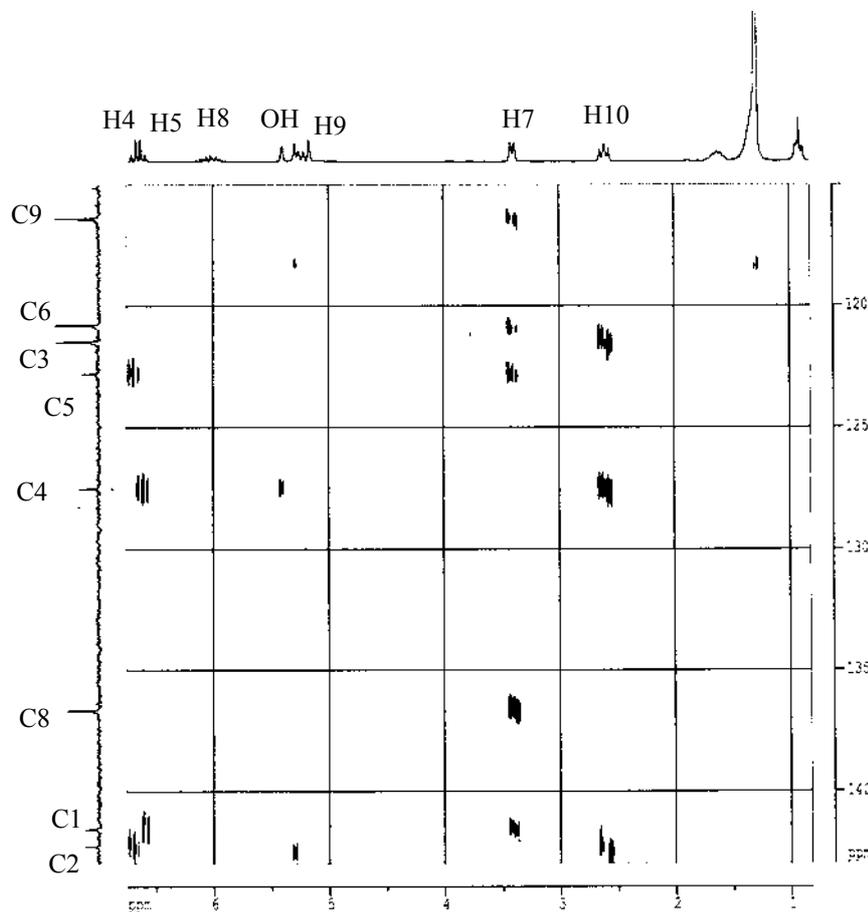
Divers catalyseurs ont été expérimentés : la Bentonite (montmorillonite), EPZ10 (ce catalyseur supporté est parfois utilisé pour l'alkylation des noyaux benzéniques) et le chlorure de diéthylaluminium.

La Bentonite a révélé un effet catalytique : la formation des produits **14** et **15** a bien été observée à des températures de réaction de l'ordre de 80-100 °C. Mais la réaction est lente et le taux de conversion est resté faible après une durée de 60 h. Avec EPZ10, la réaction est plus rapide et l'on a obtenu un mélange des deux isomères **14** et **15** en proportions voisines (6/5) après chauffage pendant 16 h à 80 °C (rendement : 50 % après chromatographie sur colonne de silice).

Le chlorure de diéthylaluminium s'est avéré plus efficace pour effectuer la transposition de Claisen de l'éther **12** (température ambiante, 15 minutes). Ainsi, le mélange de **14** et **15** (en proportion 4/1) a été obtenu avec un rendement de 51 % après purification par chromatographie sur colonne de silice. On observe une forte différence au plan de la sélectivité par rapport à EPZ10, le produit de transposition *ortho* étant cette fois très majoritaire.

La réaction a également été effectuée par voie thermique sous gaz inerte (170 °C, 2 h). Les deux isomères **14** et **15** en proportion 5/3 ont été obtenus avec un rendement de 53 % après purification.

Les déterminations structurales ont également été effectuées au moyen des cartes 2D HMBC. Ainsi, la corrélation  $J^2$ ,  $J^3$  entre deux protons benzyliques H-10 avec C-3 et C-4 sur le spectrogramme HMBC du dérivé **14** confirme que la longue chaîne aliphatique est à côté du CH (C-4) aromatique (Figure 3).

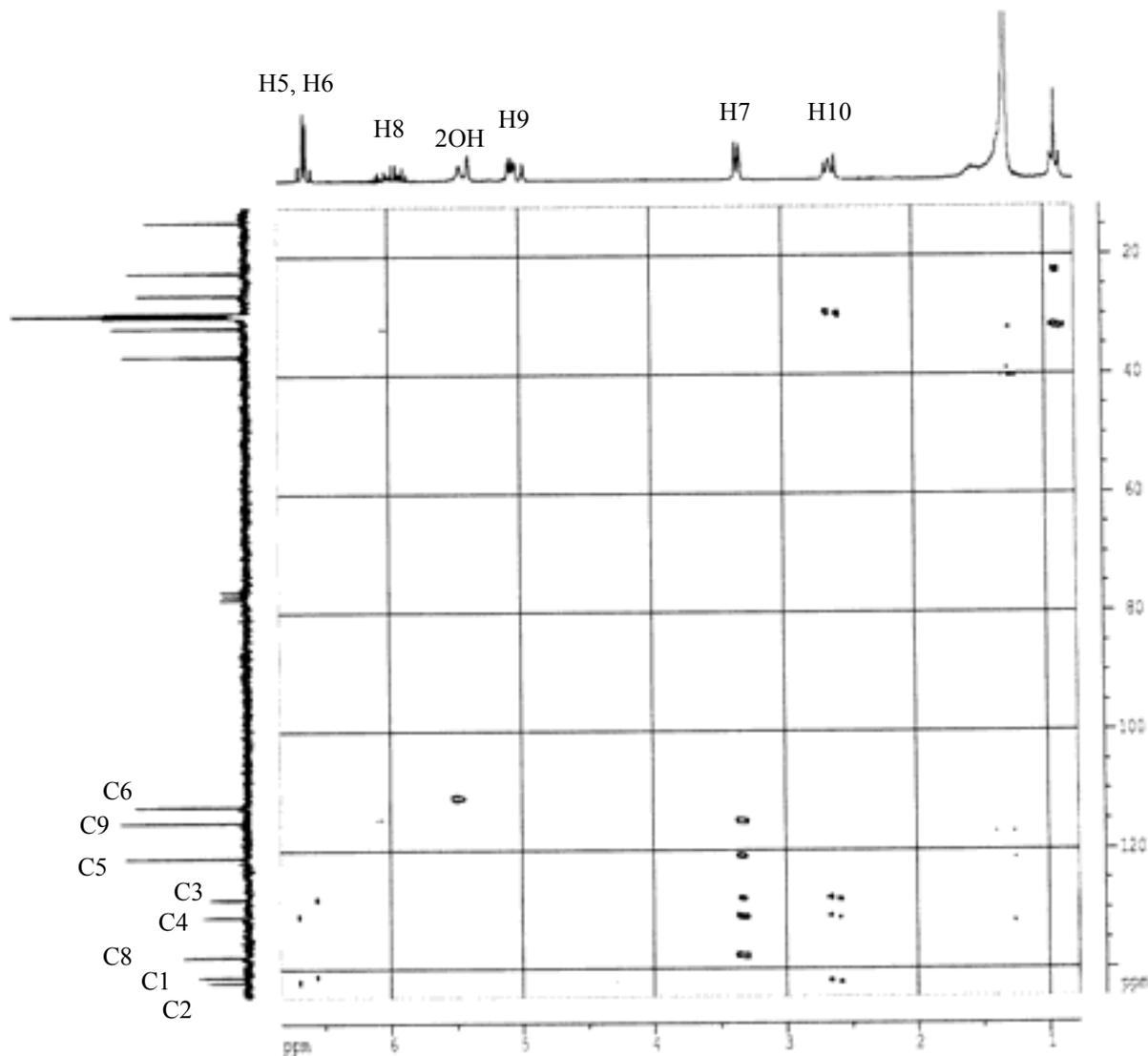


**Figure 3. Spectre HMBC de 14.**

Deux doublets à 6,61 et 6,67 ppm confirment que 2 protons aromatiques sont liés à des carbones adjacents. Les protons H-7 sont corrélés avec deux carbones quaternaires (C-1 et C-6), ainsi qu'avec C-5. On peut en déduire que le groupe allyle dans l'isomère **14** résulte d'une transposition en *ortho* de l'hydroxyle situé en -3.

En revanche, le spectre HMBC du dérivé **15** présente des corrélations entre protons H-10, H-7 et deux carbones quaternaires C-3 et C-4 qui nous ont permis de confirmer que la chaîne allylique était liée au carbone C-4 (Figure 4). Par conséquent, cette corrélation confirme que

l'isomère **15** correspond au produit de transposition de Claisen aromatique de **12** en position *para*.

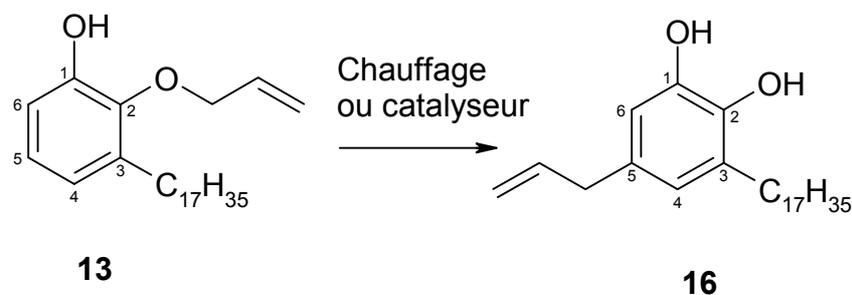


**Figure 4. Spectre HMBC de 15.**

Cette étude révèle donc que la transposition de Claisen du monoallyléther **12** utilisant le chlorure de diéthylaluminium comme catalyseur à température ambiante est la méthode la plus efficace et la plus sélective : ainsi, le produit de transposition en *ortho* (position -6 du noyau benzénique) est très majoritaire. Par contre, la voie thermique classique conduit au mélange de produits de transposition en *ortho* et *para* (sur les positions -4 et -6 du noyau benzénique) en proportions voisines.

1.3.2.4.1.2. Cas de **13**

L'éther monoallylique **13** a été étudié dans les mêmes conditions opératoires : le chlorure de diéthylaluminium s'est encore avéré le meilleur catalyseur. Un seul isomère **16** correspondant au produit transposé en *para* a été obtenu (rdt : 86 %), étant donné que les deux positions *ortho* ne portent pas d'hydrogène (Schéma 28).



**Schéma 28.** Transposition de Claisen du dérivé **13**.

Ainsi, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  de **16** analysé au premier ordre, révèle deux singulets à 6,53 et 6,55 ppm ce qui montre bien que les deux protons aromatiques ne sont pas couplés (dans le cas des dérivés **14** et **15**, les signaux correspondants aux protons aromatiques sont des doublets).

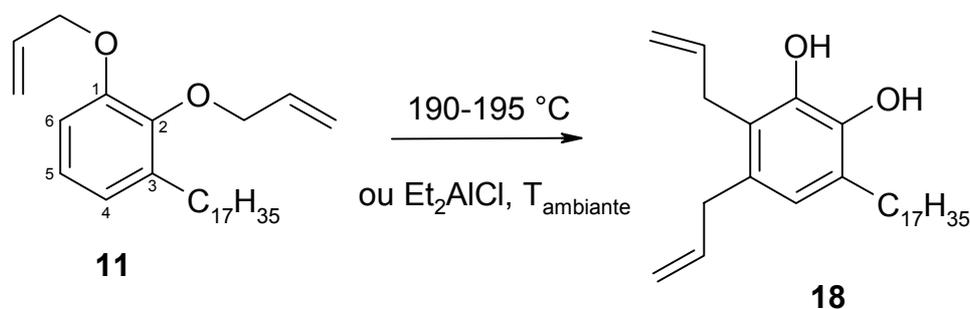
La spectrométrie de masse haute résolution confirme ces déterminations structurales (Tableau 1).

Produit	Masse calculée	Masse trouvée
<b>14</b>	388,334131	388,334163
<b>15</b>	388,334131	388,335496
<b>16</b>	388,334131	388,334776

**Tableau 1.** Résultats de SMHR pour les produits **14**, **15** et **16** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2$ ).

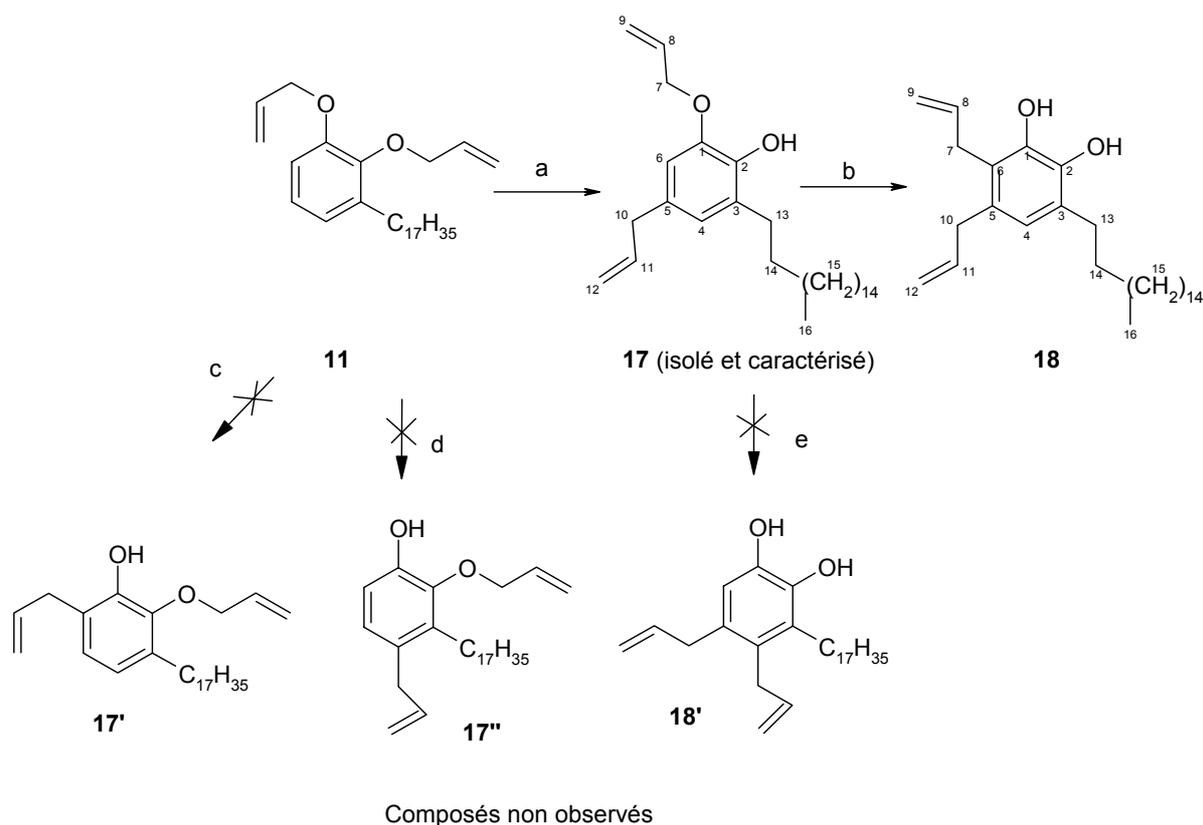
### 1.3.2.4.2. Biallyléther **11**

La réaction à partir de **11** a d'abord été effectuée thermiquement à une température de l'ordre de 190 °C. Le produit de double transposition **18**, a été obtenu, mais avec un faible rendement (10 %), même en tube scellé sous vide, à cause de la polymérisation.



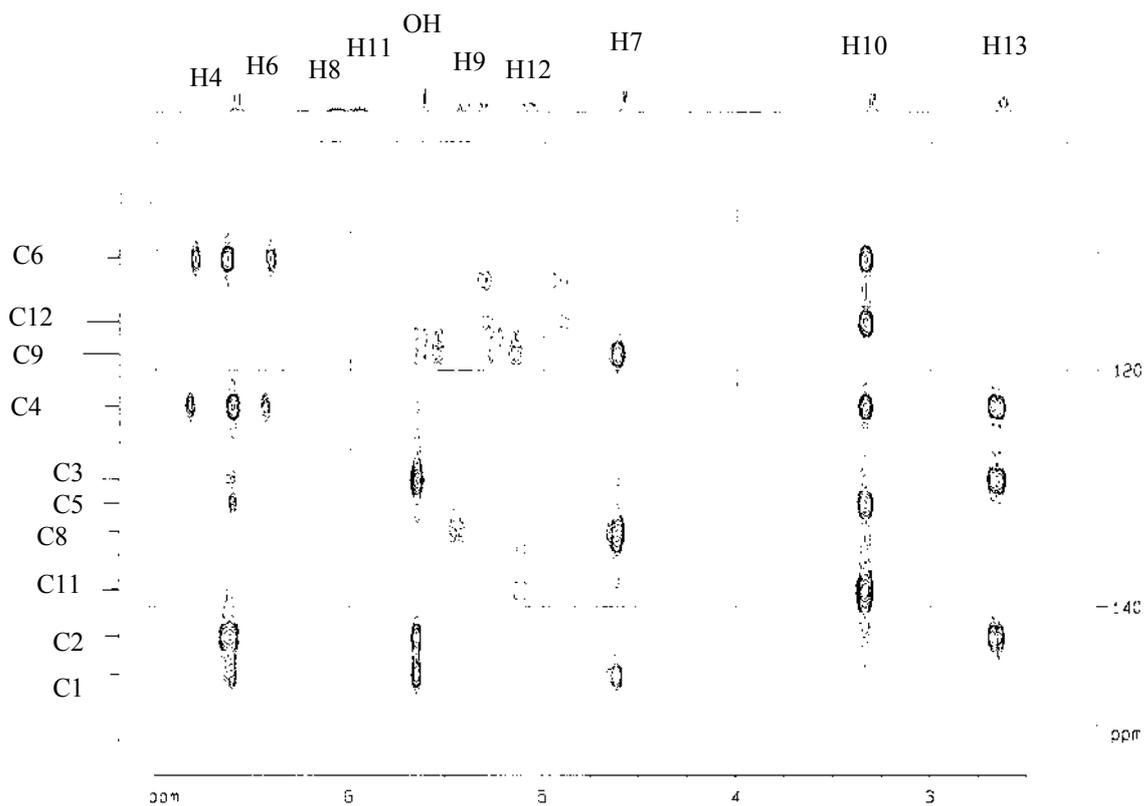
**Schéma 29. Double transposition de Claisen du biallyléther **11**.**

Par contre, **18** a été obtenu avec un rendement plus élevé (40 % après purification) en utilisant  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  comme catalyseur, à température ambiante pendant 2 h, (Schéma 29). L'analyse par chromatographie du milieu réactionnel à un stade intermédiaire permet d'observer la présence d'un deuxième produit, **17**, qui a été séparé et purifié. Il s'agit du dérivé qui résulte de la transposition de Claisen sélective du groupe allyle lié à O-2 vers le carbone en position -5 du cycle benzénique (Schéma 30). De plus, on a montré que cet isomère conduisait à **18** par traitement dans les mêmes conditions opératoires. Ce résultat permet de conclure que **18** résulte de la transposition de Claisen sélective du groupe allyle lié à O-1 de **17** vers la position *ortho* (processus b). Ainsi, la transposition en *para* du groupe allyle lié à O-2 sur le cycle est plus rapide que celle du groupe allyle lié à O-1, vraisemblablement grâce à la décompression stérique plus importante.



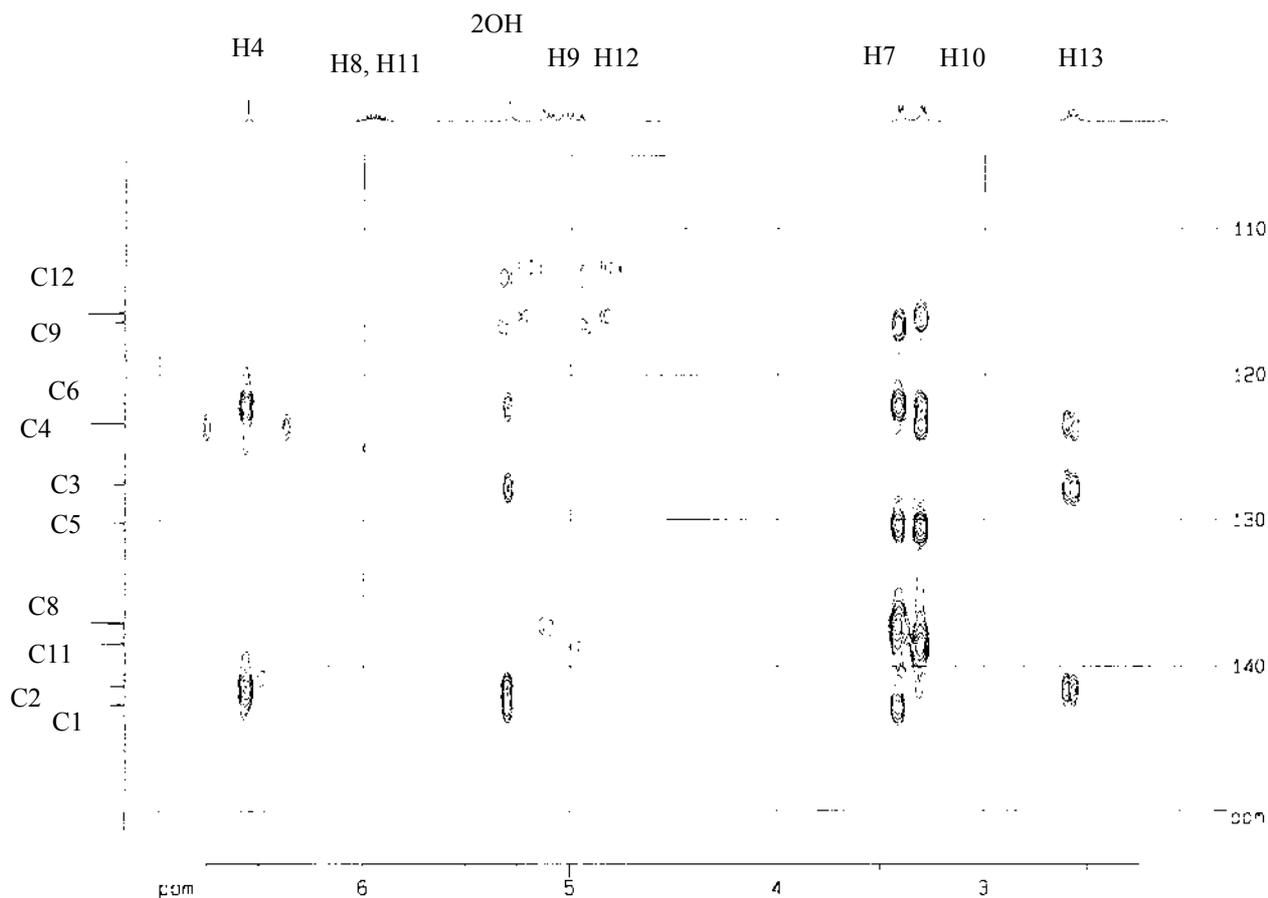
**Schéma 30. Transposition de Claisen du biallyléther 11.**

Par contre, les produits **17'** et **17''** (qui auraient pu résulter des processus c et d), ainsi que **18'** (processus e) n'ont pas été décelés (les études détaillées en RMN ont permis d'exclure leur présence). Ainsi, sur la carte 2D HMBC, la corrélation  $J^3$  entre les protons benzyliques H-13 et le carbone aromatique C-4 qui porte le proton unique du noyau, qui n'existe pas dans le cas du **18'**, confirme la structure de **18**. (Figure 6). Dans le cas des spectres proton et HMBC du dérivé **17** (Figure 5), un seul doublet correspondant au groupe  $\text{CH}_2\text{-O}$  s'est déplacé vers les champs forts (de 4,56 ppm à 3,3 ppm) par rapport au spectre du produit de départ ; cela signifie qu'un seul groupe allyle lié à O-2 a été transposé. Les deux singulets des protons aromatiques, la corrélation  $J^3$  à travers l'oxygène entre C-1 et les protons H-7, et les corrélations  $J^3$  entre deux carbones aromatiques C-4, C-6 et les protons H-10 confirment aussi cette attribution.



**Figure 5. Spectre HMBC de 17.**

En résumé, la double transposition de Claisen du bi-allyléther **11** qui conduit au produit **18** est remarquablement sélective.

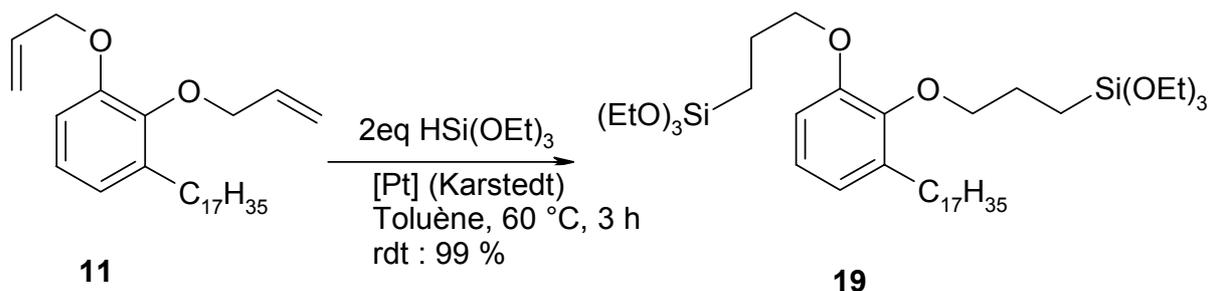


**Figure 6. Spectre HMBC de 18.**

### 1.3.2.5. Synthèse d'un nouvel agent de couplage à partir de 11

Les agents de couplage portant deux groupes silyle hydrolysables présentent un grand intérêt. Par exemple, ils peuvent conduire à des greffages plus efficaces et plus solides. De plus, ils permettent l'accès à de nouveaux matériaux hybrides et à des matériaux multicouches *via* le procédé sol-gel.

Dans ce contexte, un nouvel agent de couplage silicié **19** a été synthétisé à partir du biallyléther du 3-heptadécylcatéchol **11** par addition du triéthoxysilane en présence d'un catalyseur au platine, sur les deux doubles liaisons, à 60 °C (rdt : 99 %) (Schéma 31).

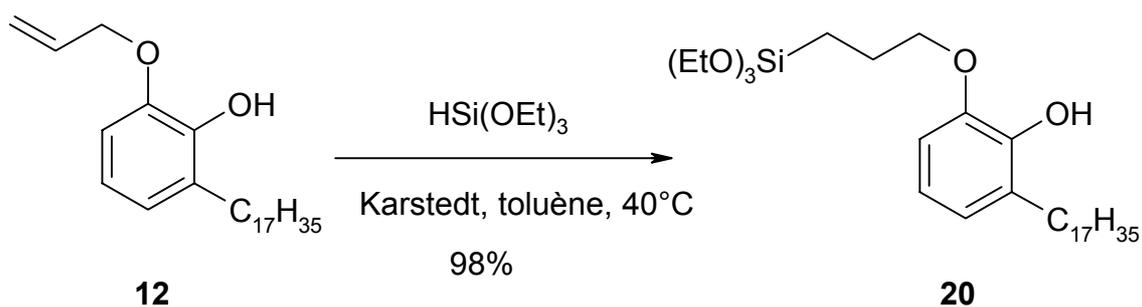


**Schéma 31. Hydrosilylation de 11.**

Le spectre infrarouge de **19** montre deux nouvelles bandes intenses à 1104 et 1083  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration Si-O-C, et la disparition de la bande  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ . De plus, les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$ , et  $^{13}\text{C}$  confirment que l'addition du silicium est spécifique sur les carbones aux extrémités des groupes allyle (voir Partie Expérimentale).

### 1.3.2.6. Synthèse d'un nouvel agent de couplage à partir de 12

Nous avons effectué l'hydrosilylation du monoallyléther **12** dans les mêmes conditions que celles décrites pour **11** en présence d'un léger excès de triéthoxysilane (rendement quantitatif) (Schéma 32). Le spectre IR montre que la fonction phénol a été préservée. Par contre, cette synthèse n'a pas été réalisée dans le cas du monoallyléther **13** qui n'a été obtenu qu'avec un faible rendement.



**Schéma 32. Hydrosilylation de 12.**

### 1.3.2.7. Synthèse de dérivés siliciés du 3-heptadécylcatéchol possédant des groupes glycidyle

Selon une approche qui avait été décrite dans le cas de l'allylphénol et de l'eugéno<sup>140,175,176</sup>, nous avons synthétisé un nouvel agent de couplage portant un groupe époxyde par substitution du groupe OH par le groupe glycidyle, suivie d'une réaction d'hydrosilylation conduisant à de nouveaux matériaux après réticulation.

#### 1.3.2.7.1. Synthèse d'un éther glycidique dérivé du monoallyléther du 3-heptadécylcatéchol

La synthèse de l'éther glycidique **21** a été réalisée par action de l'épichlorhydrine sur l'éther **12** en milieu basique et en présence de bromure de cetyltriméthylammonium comme agent de transfert de phase (Schéma 33). La bande infrarouge du groupe époxyde se situe vers 911  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre RMN du proton présente de nouveaux signaux attribués au groupe glycidyle à 4,2 ppm, 4,0 ppm (m,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$ ), 3,3 ppm (m, CH du cycle époxyde), 2,8 ppm et 2,7 ppm (m,  $-\text{O}-\text{CH}_2$  du cycle époxyde).

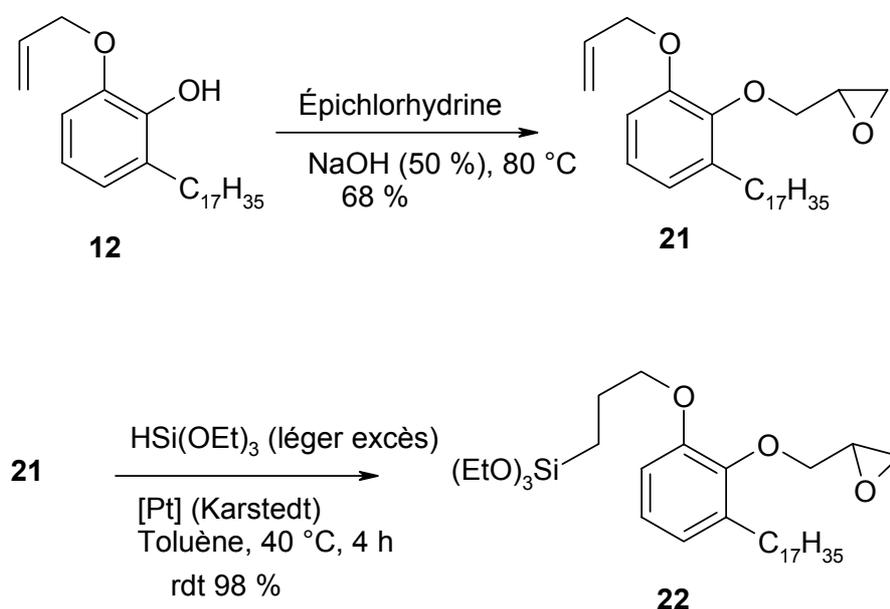


Schéma 33. Synthèse d'un agent de couplage dérivé du 3-heptadécylcatéchol.

### 1.3.2.7.2. Hydrosilylation de l'éther **21** par le triéthoxysilane

En utilisant la même méthode d'hydrosilylation que dans le cas du diallyléther du 3-heptadécylcatéchol **11**, nous avons obtenu le dérivé silicié **22** avec un rendement de 98 % (Schéma 33). Les spectres RMN et IR montrent que l'hydrosilylation est totale et que le groupe époxyde a été préservé.

### 1.3.2.7.3. Synthèse d'un diéther glycidique silicié

Nous venons de montrer que le monoallyléther **12** était relativement facile à synthétiser, ainsi que les dérivés allyliques en position -6 et -4 résultant d'une transposition de Claisen (respectivement **14** et **15**). Dans la perspective d'obtenir de nouvelles résines dérivées du 3-heptadécylcatéchol pouvant se polymériser ou se réticuler *via* les groupes époxyde, ainsi que de nouveaux agents de couplage, les groupes OH dans le mélange d'isomères **14** et **15** ont été substitués par l'épichlorhydrine (utilisée en large excès). Puis une réaction d'hydrosilylation par le triéthoxysilane a été effectuée en utilisant le même mode opératoire que dans le cas de **12**. Nous avons alors obtenu l'agent de couplage **24** sous forme d'un mélange de deux isomères (rdt : 98 %) (Schéma 34).

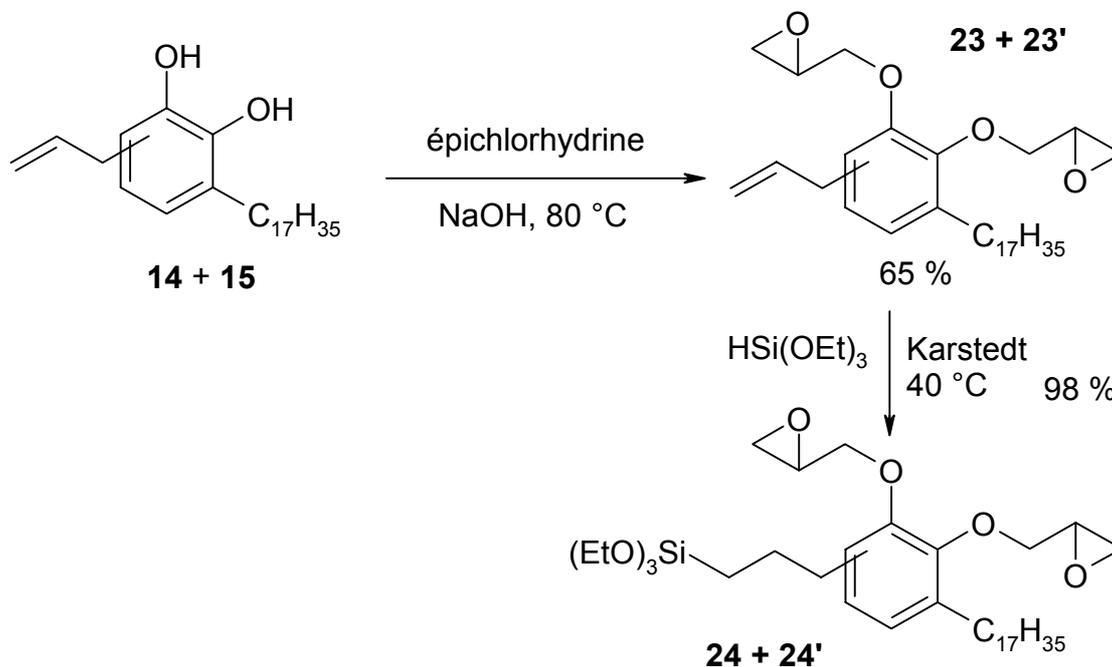


Schéma 34. Synthèse de nouveaux agents de couplage siliciés dérivés du 3-heptadécylcatéchol.

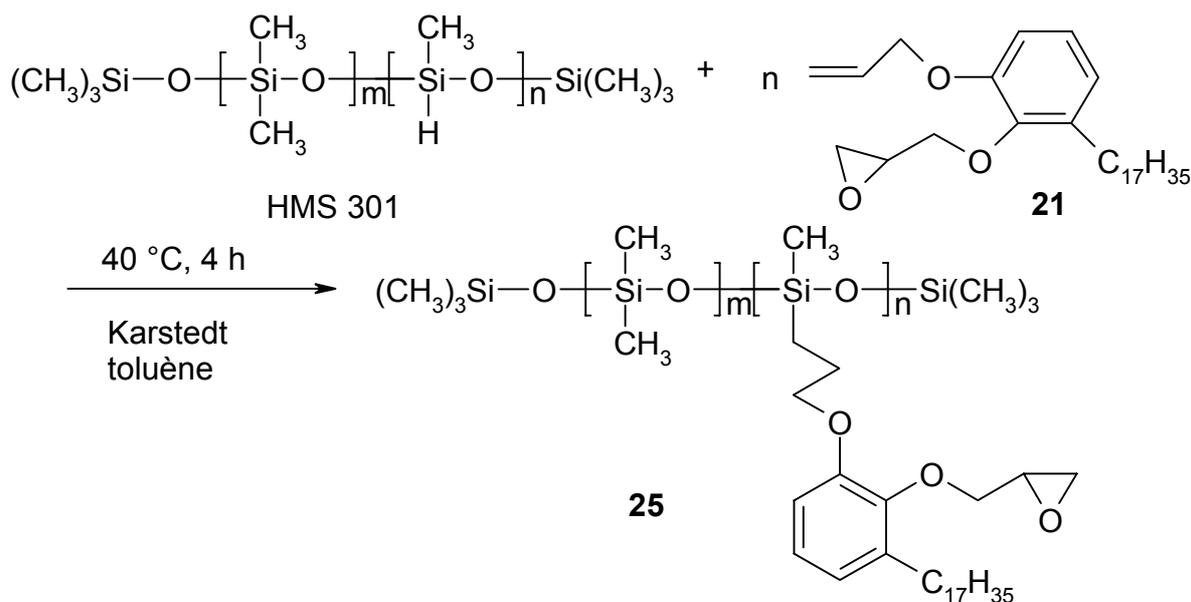
Cette voie passant par une transposition de Claisen est donc une méthode de synthèse originale et rapide d'un agent de couplage polyfonctionnel à partir d'un lipide phénolique.

### 1.3.3. Synthèse d'un nouveau polysiloxane dérivé du 3-heptadécylcatéchol possédant des groupes glycidyle

Les matériaux contenant des polysiloxanes possèdent souvent des propriétés nouvelles intéressantes, telles qu'une augmentation de la souplesse et de la durabilité, ainsi qu'un caractère hydrophobe prononcé<sup>177-185</sup>. Ils deviennent plus résistants aux réactifs chimiques, au rayonnement solaire et aux intempéries. Lorsqu'ils entrent dans la confection de couches, voire de primaires et d'agents de couplage, les polysiloxanes sont à même d'apporter des propriétés d'étanchéité et de protection contre la corrosion. Ils trouvent aussi des applications pour contrôler les propriétés d'adhésion.

Nous venons de décrire une synthèse efficace d'un nouvel agent de couplage dérivé du 3-heptadécylcatéchol, portant deux groupes époxyde et un groupe  $\text{Si}(\text{OEt})_3$ , sous forme de deux isomères **24** et **24'**, *via* une transposition de Claisen. Mais la voie consistant en l'hydrosilylation du monoéther allylique **12** (décrite dans le Schéma 32) apparaissait encore plus directe pour obtenir les agents de couplage fonctionnels correspondants (portant un groupe OH, substitué ou non).

Ainsi, dans la perspective de mener une étude sur la réticulation de polysiloxanes dérivés du 3-heptadécylcatéchol possédant des groupes époxyde, le dérivé **21** a été hydrosilylé par le copolymère HMS 301, conduisant quantitativement à un nouveau polysiloxane fonctionnalisé, sous forme d'un solide soluble dans le THF et qui a été caractérisé par IR et RMN.



**Schéma 35. Synthèse d'un nouveau polysiloxane 25 possédant des fonctions époxyde.**

Les analyses IR et RMN confirment la disparition des groupes allyle et des fonctions Si-H.

### 1.3.4. Synthèse de greffons organophosphorés à partir de lipides phénoliques

#### 1.3.4.1. Introduction

Certains organophosphorés comme les acides phosphoniques et leurs esters se fixent sur les oxydes métalliques<sup>186-190</sup>. Dans le cas des acides, le greffage sur les surfaces possédant des fonctions OH s'effectue *via* une réaction de condensation avec libération d'eau. Dans le cas des esters, une étape intermédiaire d'hydrolyse est nécessaire. On sait que celle-ci n'est pas aisée, mais il n'est pas exclu qu'elle ait lieu au moins partiellement, *via* une catalyse par les espèces basiques ou acides à la surface<sup>186</sup>. En raison de leurs fortes propriétés chélatantes, les organophosphorés trouvent diverses applications, notamment comme inhibiteurs de corrosion<sup>191</sup>. De plus, les phosphonates à longues chaînes donnent des monocouches ordonnées sur diverses surfaces d'oxydes métalliques. On peut alors considérer qu'ils constituent, de ce point de vue, une voie de modification des surfaces complémentaire des silanes<sup>190</sup>. Les diverses études structurales ont essentiellement porté jusqu'ici sur des poudres fines, car les caractérisations physico-chimiques sont alors plus aisées.

De leur côté, les esters phosphorés dérivés des lipides phénoliques n'ont jamais été envisagés pour de telles applications. Comme les phosphonates, ils possèdent une très grande stabilité thermique et chimique. Mais ils se différencient de ces derniers par la présence d'enchaînements P-O-C<sub>Ar</sub> au lieu de liaisons P-C. Il est intéressant de se rappeler que les esters phosphorés (i.e. les enchaînements P-O-C) sont extrêmement résistants vis-à-vis de l'hydrolyse (acide ou basique). Cette propriété est encore plus marquée dans le cas des enchaînements P-O-C<sub>Ar</sub>.<sup>192,193</sup> Pour cet ensemble de raisons, il était intéressant de comparer le comportement des esters phosphorés dérivés des phénols amphiphiles avec celui de silanes de structures voisines.

Ainsi, nous avons effectué la synthèse de deux dérivés phosphorés dérivés du 3-pentadécylphénol : a) le diéthylphosphate de (3-pentadécyl)phényle **26**, b) le monophosphate de (3-pentadécyl)phényle **28**.

#### 1.3.4.2. Synthèse du diéthylphosphate de (3-pentadécyl)phényle **26**

Nous avons synthétisé ce composé nouveau par action du phosphite de diéthyle sur le 3-pentadécylphénol (Schéma 36), selon une méthode déjà appliquée à d'autres phénols<sup>194</sup>.

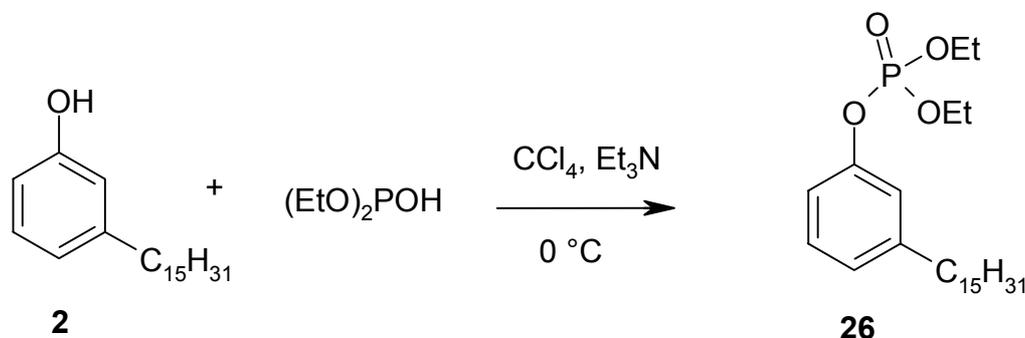


Schéma 36. Synthèse d'un phosphate mixte **26** à partir du 3-pentadécylphénol.

**26** a été purifié sur une colonne de silice (rdt : 70 %) puis caractérisé par IR et RMN.

#### 1.3.4.3. Synthèse du monophosphate de (3-pentadécyl)phényle **28**

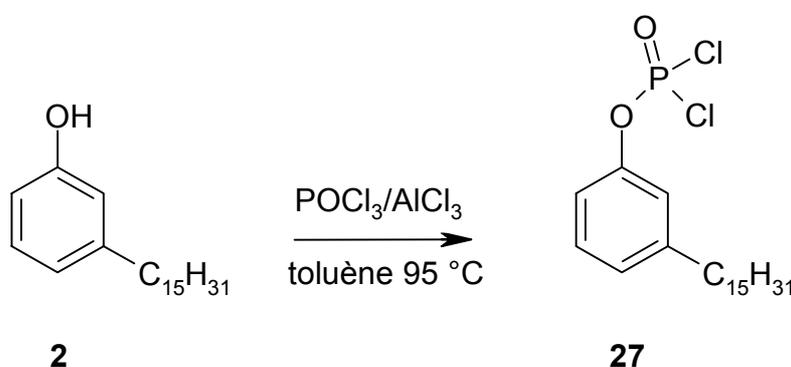
La phosphorylation du cardanol au moyen de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> comme agents de phosphorylation avait déjà été mentionnée dans la bibliographie<sup>44,195-197</sup>. De même, la réaction

du 3-pentadécylphénol avec  $P_2O_5$  pour donner le pyrophosphate correspondant, suivie d'une hydrolyse, avait été citée.

Pour notre part, nous avons appliqué, sans succès, ces deux voies au 3-pentadécylphénol, en vue d'obtenir le monophosphate de (3-pentadécyl)phényle **28**. De même, l'hydrolyse du diéthylphosphate mixte **26** n'a pas permis d'obtenir le produit escompté, quelles que soient les conditions opératoires. Par exemple, en milieu acide à chaud, nous n'avons obtenu qu'un solide jaune qui n'a pu être purifié, correspondant à un mélange de produits au vu du spectre de RMN  $^{31}P$ .

De son côté, Pillaï a récemment mentionné une autre voie faisant appel à l'hydrolyse du dichlorophosphate **27**. Il a mentionné avoir préparé **27** par phosphorylation du 3-pentadécylphénol par  $POCl_3$ , mais sans aucun détail expérimental, alors que sa publication renvoyait à une méthode utilisant  $P_2O_5$ <sup>198</sup>. Cette ambiguïté au niveau de la synthèse de **27** nous a conduit à tenter l'utilisation de  $POCl_3$  des conditions qui avaient déjà été décrites dans le cas du *m*-crésol<sup>199</sup>.

Ainsi, le dichlorophosphate **27** a été obtenu par phosphorylation du 3-pentadécylphénol avec  $POCl_3$  en présence de  $AlCl_3$  comme catalyseur (Schéma 37).

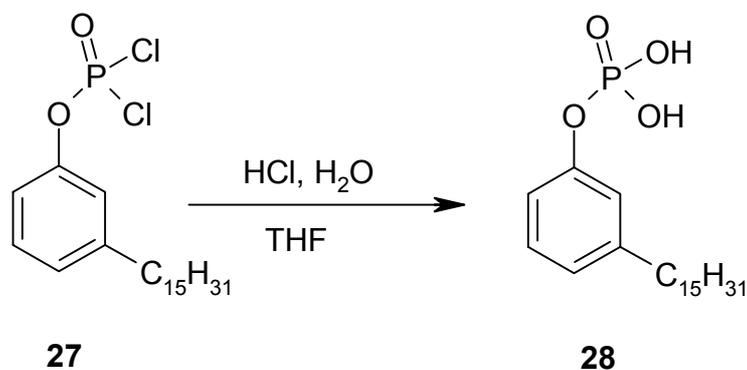


**Schéma 37. Synthèse du dichlorophosphate de (3-pentadécyl)phényle.**

La comparaison du spectre infrarouge de **27** avec celui du 3-pentadécylphénol montre la présence de 3 nouvelles bandes à  $1310$ ,  $978$  et  $585\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux groupes  $P=O$ ,  $P-O-C_{Ar}$  et  $P-Cl$ . De plus, le spectre RMN du proton de ce dérivé phosphoré fait apparaître un glissement du déplacement chimique des protons aromatiques par rapport à ceux

du 3-pentadécylphénol. On observe parallèlement l'absence de groupe OH, aussi bien en RMN qu'en IR.

Le monophosphate **28** a ensuite été obtenu par hydrolyse de **27** en milieu acide homogène, à température ambiante (Schéma 38).



**Schéma 38. Synthèse du monophosphate 28.**

Après recristallisation dans le toluène, le dérivé **28** est obtenu sous forme d'un solide blanc ( $F = 74\text{ °C}$ , rdt : 95 %). Son spectre IR montre la disparition de la bande d'absorption P-Cl, l'apparition d'une forte bande centrée vers  $1020\text{ cm}^{-1}$  et d'une très large bande entre  $3600$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$ , (avec un maximum vers  $3450\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant respectivement aux liaisons P-O et P-OH (donnant des liaisons H) (Figure 7).

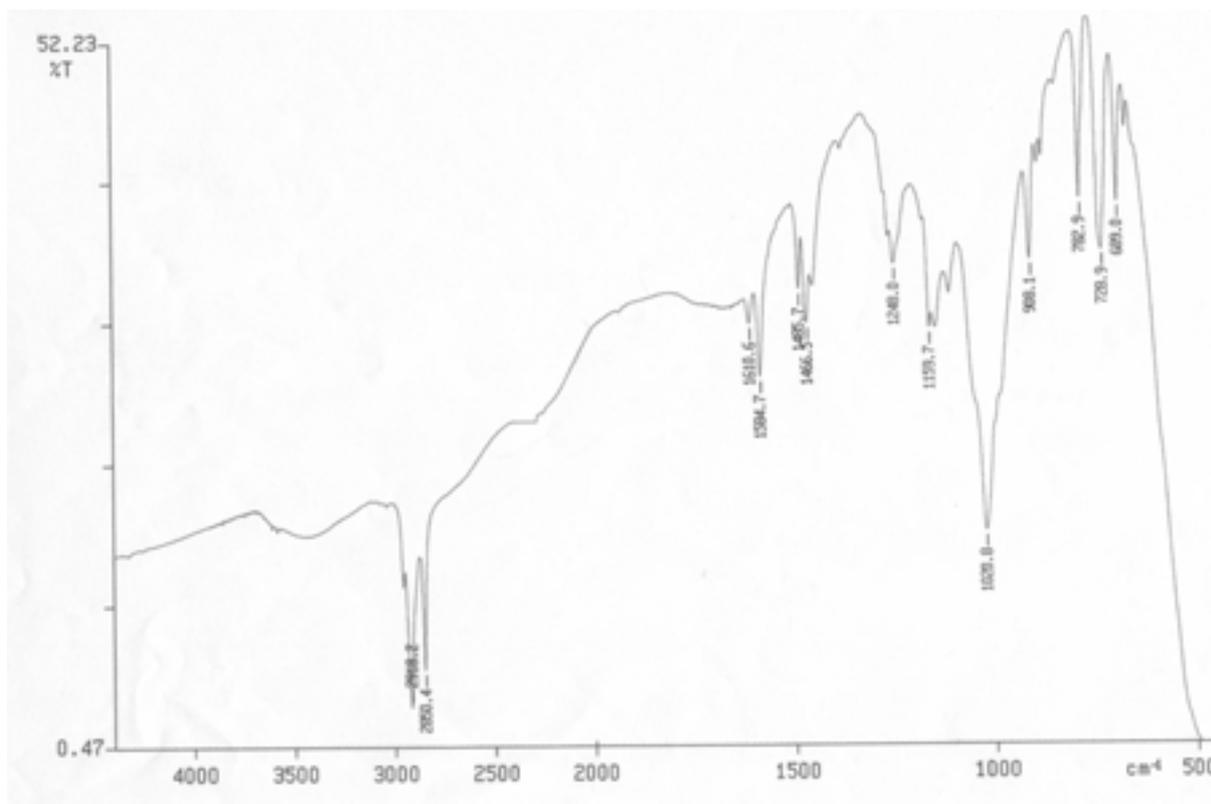


Figure 7. Spectre IR de 28.

Sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  le signal est déplacé vers les champs forts par rapport au produit de départ.

## 1.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de nouveaux agents de couplage siliciés en utilisant des phénols amphiphiles abondants d'origine naturelle comme matières premières. Ainsi, nous avons choisi le 3-pentadécylphénol et le 3-heptadécylcatéchol, obtenus facilement par hydrogénation du cardanol et du laccol respectivement.

Dans une première approche, nous avons envisagé une méthode directe faisant appel à l'hydrosilylation de l'allyl(3-pentadécyl)phényléther par le triéthoxysilane en présence d'un catalyseur au platine. Cette méthode régiosélective a aussi été appliquée avec succès aux monoallyléthers et au biallyléther correspondant au 3-heptadécylcatéchol.

Dans une approche suivante, nous avons étudié, pour la première fois, la transposition de Claisen des allyl'éthers dérivés du 3-heptadécylcatéchol. L'influence de diverses conditions expérimentales a été examinée. Les meilleurs résultats en ce qui concerne le rendement et la sélectivité ont été obtenus en présence de chlorure de diéthylaluminium comme catalyseur, à température ambiante. Ainsi, le monoallyl'éther en position -1 du noyau benzénique a conduit au mélange des produits transposés en *ortho* et *para*, en proportions respectives de 4/1, avec un rendement supérieur à 50 %. De son côté, le monoallyl'éther en position -2 a conduit sélectivement au produit de transposition en *para* avec un rendement de 86 % après purification. De plus le diallyl'éther a conduit à un seul produit possédant deux groupes allyle fixés en position -5 et -6 respectivement du cycle benzénique, avec un rendement 52 %. Par ailleurs, nous avons montré que la transposition impliquant le groupe allyloxy en position -2 était la plus rapide, donnant sélectivement le produit *para*. À son tour, ce produit intermédiaire a conduit sélectivement au produit de transposition du deuxième groupe allyle en *ortho*. Tous ces dérivés ont été caractérisés au moyen de diverses techniques physico-chimiques. Ainsi, des corrélations 2D HMBC/HMQC en RMN du proton et du carbone ont permis de déterminer leurs structures sans ambiguïté.

Nous avons montré à l'aide d'exemples que les produits de transposition pouvaient être exploités pour la synthèse de nouveaux agents de couplage siliciés possédant de longues chaînes et des fonctions phénol et/ou époxyde. Parallèlement, nous avons synthétisé un nouveau polysiloxane fonctionnel possédant des groupes 3-heptadécylcatéchol liés aux atomes de silicium par des segments hydrocarbonés chimiquement stables. L'ensemble de ces résultats confirme que les réactions d'hydrosilylation peuvent être réalisées dans de bonnes conditions, tout en préservant d'autres fonctions comme les groupes phénol et époxyde.

De plus, nous avons décrit la synthèse d'un nouvel ester phosphoré dérivé du 3-pentadécylphénol et optimisé la synthèse du monophosphate de (3-pentadécyl)phényle. Comme les phosphonates à longues chaînes, ces dérivés constituent des agents de greffage intéressants.

Ces méthodes d'accès aux agents de couplage pourraient être étendues à d'autres phénols à longues chaînes d'origine naturelle comme l'urushiol.

## 2. SYNTHÈSE DE NOUVELLES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES ORDONNÉES DERIVÉES DE PHÉNOLS AMPHIPHILES

### 2.1. Rappels bibliographiques

#### 2.1.1. Introduction

Au cours de ces dernières années, les matériaux ordonnés à l'échelle nanoscopique ont fait l'objet d'un effort exceptionnel en recherche, qui s'explique par leurs très nombreuses applications possibles dans les nouvelles technologies<sup>17,200-203</sup>. Ainsi, il existe désormais une grande diversité de nanomatériaux qui résultent de processus d'organisation supramoléculaires lorsque certaines conditions sont remplies. Par exemple, dans les matériaux polymères, des structures ordonnées à différentes échelles de grandeur résultent d'arrangements qui font intervenir des interactions compétitives concernant certains motifs structuraux<sup>204</sup>. De même, diverses molécules, lorsqu'elles possèdent des squelettes appropriés, interagissent en donnant des édifices ordonnés de formes et de géométries variées. Par ailleurs, la découverte relativement récente des matériaux auto-organisés stabilisés *via* des processus de type sol-gel a ouvert de nouvelles perspectives pour la recherche<sup>205-218</sup>.

Les molécules, qui peuvent se fixer d'une manière irréversible sur des surfaces, selon des processus d'auto-association formant des monocouches ordonnées, sont appelées SAMs (« Self-Assembled Monolayers »). Lorsqu'elles possèdent une bonne résistance mécanique et une bonne adhérence, elles offrent de larges perspectives pour la modification des propriétés des matériaux. Ainsi, les premières couches de ce type ayant été décrites (couches de Langmuir-Blodgett) étaient formées de molécules physisorbées. Leur résistance mécanique était faible car la cohésion était due aux forces intermoléculaires et aux interactions de Van der Waals avec les atomes constituant les surfaces. Par conséquent, elles n'ont pas reçu d'application industrielle significative en raison des difficultés de préparation. Cependant, on doit associer à cette première génération de couches SAM la découverte de diverses propriétés remarquables.

Une nouvelle génération de couches fit alors son apparition avec les alcanethiols. Ces derniers constituent un grand progrès puisqu'ils forment des couches stables greffées sur les surfaces métalliques (comme l'or) selon un processus d'oxydo-réduction<sup>186,219</sup>. Ils ont connu un développement important et font l'objet de diverses applications<sup>18,220</sup>. À titre d'exemple, une publication récente décrit le greffage d'un dérivé du catéchol, le (3,4-dihydroxyphényl)éthyl-mercaptopan, sur une surface d'or, en vue d'obtenir une couche permettant d'extraire les ions métalliques dans les solutions diluées, grâce aux propriétés redox<sup>221</sup>.

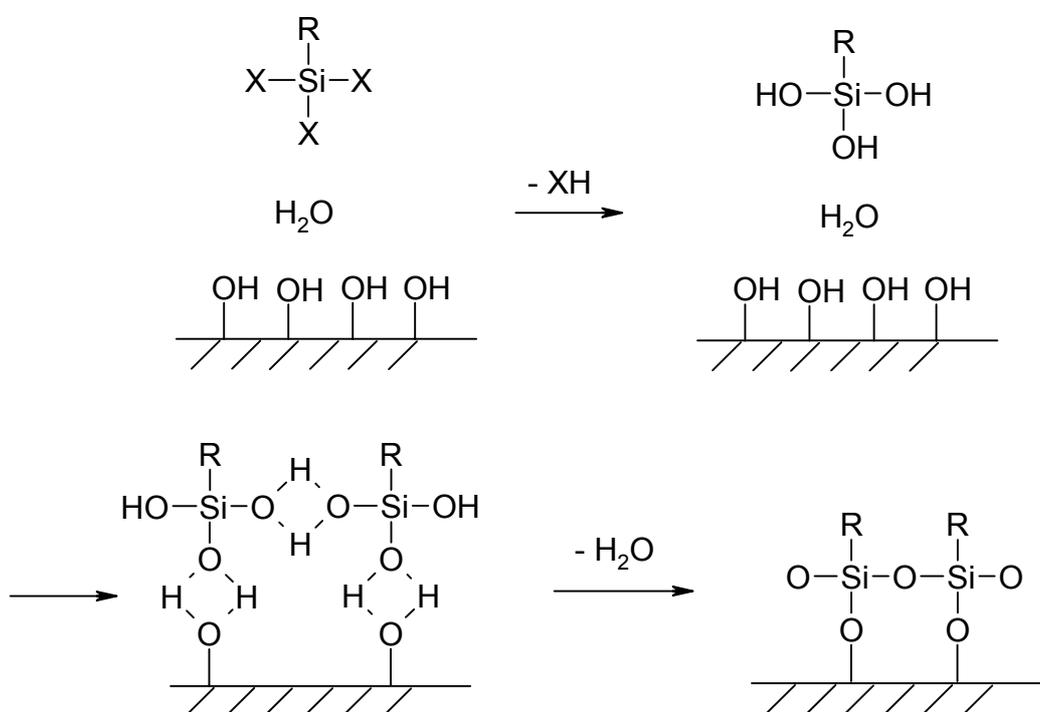
À côté des phospholipides, dont les assemblages ordonnés sont connus depuis des années<sup>222</sup>, d'autres types de couches contenant du phosphore ont fait assez récemment leur apparition. Par certains côtés, elles sont complémentaires de celles qui dérivent des organosiliciés<sup>223-231</sup>. Ainsi, les phosphates et phosphonates moléculaires émergent comme une alternative intéressante aux silanes et aux thiols, convenant plus particulièrement pour la modification des surfaces métalliques (comme ces derniers) et des oxydes<sup>223,225,226,232-235</sup>.

La recherche de nouvelles couches monomoléculaires denses et homogènes, possédant une stabilité accrue, a entraîné un regain d'intérêt pour les organosiliciés polyfonctionnels au cours des dernières années. En effet, s'il était déjà bien connu que ces dérivés pouvaient être utilisés comme greffons, notamment sur les surfaces de silice, les applications visées auparavant étaient principalement tournées vers le renforcement des composites par modification des interactions fibre-matrice. Il est intéressant de remarquer que Plueddeman et Kahn avaient très tôt envisagé le concept de cristaux liquides basé sur une auto-association d'agents de couplage siliciés<sup>236,237</sup>. L'obtention de matériaux à partir de composés siliciés polyfonctionnels est un domaine de recherche en plein développement, en raison des nouvelles perspectives offertes pour les nanotechnologies, la biologie ou la protection contre la corrosion<sup>232</sup>. Ainsi, l'usage d'organosilanes mono- ou polyfonctionnels ( $\text{RSiX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{OR}'$ ) apparaît désormais comme une voie incontournable pour produire de nouvelles couches minces, dont la partie organique est attachée par des liaisons Si-C stables<sup>187,238</sup>.

### 2.1.2. Mécanismes de greffage des couches SAM

La formation de couches SAMs compactes implique un processus de greffage et un processus d'auto-organisation. Les arrangements moléculaires conduisant à la formation de ces monocouches se produisent à l'interface solide-liquide, liquide-vapeur ou solide-vapeur<sup>239</sup>. Les mécanismes de formation et de greffage font intervenir divers facteurs qui jouent à des

degrés divers un rôle important : la nature des supports, associée à la présence d'une certaine concentration d'eau de surface, la température, la nature du catalyseur, la nature de l'agent de greffage, le pH<sup>240-242</sup>. Dans le cas des alcoxysilanes et des chlorosilanes, la présence de fonctions hydroxyle sur les surfaces est indispensable. Diverses hypothèses concernant les mécanismes de formation des couches, en relation avec la structure des molécules et les processus d'hydrolyse, ont été discutées<sup>243</sup>. Les couches SAMs sont souvent obtenues à partir des trichlorosilanes, mais les triméthoxy- et triéthoxysilanes sont aussi très utilisés. Le mécanisme de greffage suivant, impliquant une cinétique d'hydrolyse rapide des fonctions Si-Cl en milieu acide, est souvent proposé dans la bibliographie<sup>244</sup>.



**Schéma 39. Mécanisme du greffage des agents de couplage siliciés sur les surfaces hydroxylées (X = Cl, OR).**

### 2.1.2.1. Rôle de la structure et de la nature des molécules

Le greffage ne préjuge pas du processus d'auto-organisation (par exemple, des couches de compacité élevée peuvent être obtenues à partir de trihydrogénosilanes au lieu de trichloro- ou trialcoxysilanes<sup>245</sup>). De nombreux travaux concernent la description de couches contenant des chaînes alkyle de longueurs variables. En effet, celles-ci peuvent adopter une conformation

tout *trans*, conférant aux couches une compacité élevée<sup>219,245-250</sup>. La longueur des chaînes est un paramètre important : des chaînes de longueur C<sub>18</sub> à C<sub>22</sub> ont jusqu'ici conduit aux résultats optimaux<sup>251</sup>. Ainsi, par greffage sur silice, l'octadécyltrichlorosilane forme des assemblages très ordonnés qui peuvent être caractérisés par certaines mesures physiques<sup>243,252,253</sup>. Il s'agit d'une molécule de référence qui se greffe bien sur toutes les surfaces de haute énergie<sup>251,254</sup>. L'indice de réfraction de telles couches organisées n'est pas accessible par les méthodes conventionnelles, mais la valeur relevée le plus souvent dans la bibliographie se situe entre 1,45 et 1,50 à température ambiante<sup>255</sup>. Signalons que des voies faisant appel à d'autres types d'interactions (par exemple *via* des liaisons hydrogène), ou la médiation de surfactants, conduisent aussi à une auto-organisation des molécules et peuvent être mises à profit lors de la synthèse de certains polymères ou de matériaux hybrides nanostructurés<sup>214,256-258</sup>.

Indépendamment du facteur longueur de chaîne, le taux de recouvrement, dans le cas des silanes fonctionnels, dépend du nombre de fonctions hydrolysables. Ainsi, pour les silanes trifonctionnels qui donnent des monocouches orientées, on peut penser qu'il existe aussi une tendance à la formation en masse de silsesquioxanes<sup>259,260</sup>. Dans le cas des chlorosilanes où les longueurs de chaînes jouent un rôle crucial, il semble que les chaînes supérieures à C<sub>18</sub> favorisent plutôt la formation de bicouches<sup>261</sup>.

Ulman est l'un des premiers auteurs qui ont étudié l'effet de certains facteurs structuraux sur la formation et la nature des couches SAMs. Par exemple, il a examiné d'une manière approfondie l'effet de l'introduction d'un noyau phénoxy 1,4-disubstitué en diverses positions dans la chaîne linéaire carbonée sur les propriétés des couches obtenues à partir de silanes<sup>255</sup>. Si une telle modification entraîne nécessairement une perturbation au plan structural, il n'en reste pas moins possible d'obtenir des couches SAMs bien organisées.

De même, dans le cas des couches obtenues à partir de thiols, l'effet de noyaux benzéniques polysubstitués dans certains édifices structuraux a aussi été examiné<sup>220,221,262</sup>. Ces études dans leur ensemble concernent essentiellement des dérivés substitués en *para*, ainsi que des dérivés possédant deux chaînes alkyle en positions *ortho*. Cependant, pour certaines structures très particulières contenant une chaîne carbonée en position *mé*ta, les auteurs ont évoqué l'éventualité d'une cristallinité de la couche plus faible.

### **2.1.2.2. *Rôle du solvant***

Lorsqu'un film est déposé à partir d'une solution dans un solvant organique, les molécules s'adsorbent rapidement sur le support par leur tête polaire, donnant d'abord une monocouche orientée sur la surface. Ce processus est facilité par la nature de l'interaction entre la surface et la partie hydrophile du silane. Puis d'autres couches peuvent se former, qui pourront être en principe éliminées par lavage. La nature du solvant peut avoir un effet important sur la qualité des couches<sup>263-265</sup>. Ainsi, dans le cas de l'octadécyltrichlorosilane, la densité de greffage est plus élevée dans le toluène, alors que d'autres solvants qui s'incorporent dans les monocouches au cours de leur formation peuvent entraîner une diminution de cette densité<sup>266</sup>. Un autre avantage du toluène réside dans le fait qu'il solubiliserait la quantité optimale d'eau et que sa présence ne gênerait pas les réactions de condensation avec les fonctions silanol de surface<sup>267</sup>. Mais, d'un autre côté, il a été signalé que le toluène n'a pas que des atouts puisqu'il s'adsorberait sur certaines surfaces (quartz), au détriment de l'efficacité du greffage<sup>268</sup>.

### **2.1.2.3. *Effet de la température***

Il existe une température critique pour réaliser des couches denses, qui varie selon la longueur des chaînes et la nature de l'agent de greffage. Elle est assez basse en ce qui concerne les chlorosilanes (de l'ordre de 15-18 °C) et plus élevée pour les alcoxysilanes (entre 25 et 28 °C)<sup>240-242</sup>. D'une manière générale, si la température est trop basse, la formation des couches devient plus difficile ; par contre, si elle est trop haute, il se forme des agrégats.

### **2.1.2.4. *Rôle de l'eau***

Si la présence d'eau est indispensable, puisqu'elle permet d'hydrolyser les fonctions portées par le silicium, son état physique et sa quantité ont également des effets très importants<sup>269,270</sup>. Le rôle de l'eau a été particulièrement étudié dans le cas des dépôts sur silice<sup>271</sup>. Ainsi, certains auteurs ont proposé un mécanisme basé sur la présence d'un film interfacial de molécules d'eau qui aurait deux fonctions essentielles : hydrolyse des molécules fonctionnelles et rôle d'interphase fluide permettant aux monocouches de se déposer<sup>272</sup>. Différentes théories proposées dans les années 80 s'affrontent, décrivant la croissance des couches par îlots ou par film homogène<sup>265,273,274</sup>.

## 2.2. Techniques de caractérisation des couches monomoléculaires

Diverses méthodes et techniques physiques permettent de caractériser les monocouches au plan structural. Parmi les plus significatives, on mentionnera :

- Mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée sur la surface (détermination de la mouillabilité)<sup>266,275</sup>. Dans le cas d'une goutte d'eau, les valeurs mesurées sont supérieures à 100 °. Il s'agit d'une méthode efficace et rapide pour déterminer la présence d'une couche (généralement hydrophobe) sur la surface et certains paramètres.
- Spectroscopie IR : pour notre part, nous avons utilisé la technique PM-IRRAS qui permet d'atteindre une excellente sensibilité avec les couches très minces.
- Ellipsométrie : cette technique est essentielle car elle permet d'évaluer l'épaisseur des couches<sup>254</sup>.
- AFM : cette technique de microscopie permet notamment d'obtenir des images à une échelle nanoscopique.
- Nous avons aussi utilisé dans certains cas une microbalance de précision à oscillateur de quartz, qui nous a permis d'obtenir une mesure complémentaire indirecte de l'épaisseur des couches greffées.

Ces méthodes sont brièvement décrites ci-après.

### 2.2.1. Mesure des angles de contact

#### 2.2.1.1. Introduction

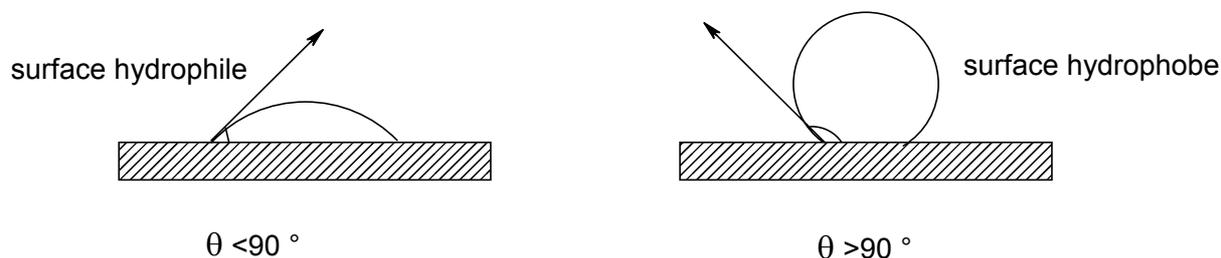
La mesure de l'angle de contact entre une goutte de liquide et une surface rend compte de l'aptitude de ce liquide à s'étaler par mouillabilité. Elle conduit à l'énergie libre d'une surface. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

### 2.2.1.2. Principe

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane et horizontale, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact ( $\theta$ ).

La mesure de cet angle nous donne trois types d'informations :

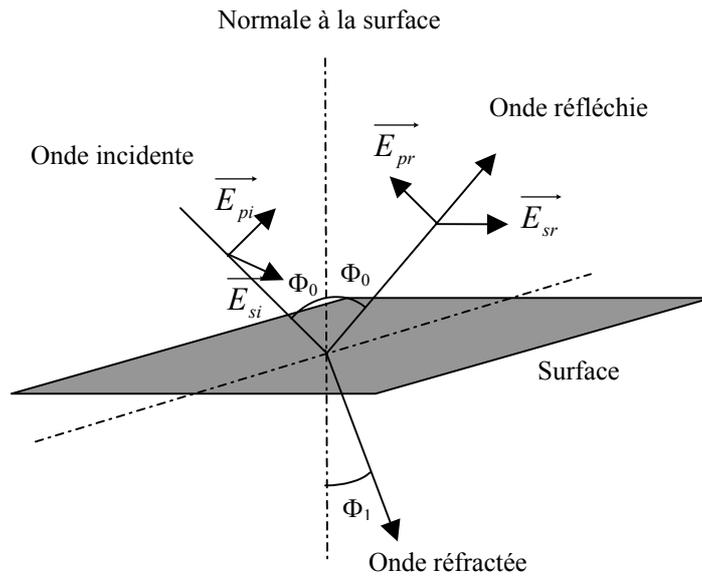
- Si on utilise l'eau comme liquide de référence, on peut en déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface (Schéma 40).
- Si on utilise des liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires et apolaires de cette énergie, en utilisant le modèle de Good et Van Oss<sup>276</sup> ou celui de Owens et Wendt<sup>277</sup>. En mesurant l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte, on obtient des renseignements sur l'homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.



**Schéma 40. Angle de contact entre une goutte d'eau et une surface.**

### 2.2.2. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion spéculaire sur une surface plane. Quand une onde plane arrive sur un échantillon plan, une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchie (Schéma 41).



**Schéma 41. Principe de l'ellipsométrie.**

Le champ électrique  $E_i$  de l'onde incidente possède deux composantes : l'une ( $E_{pi}$ ) parallèle au plan d'incidence, l'autre ( $E_{si}$ ) perpendiculaire au plan d'incidence. La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

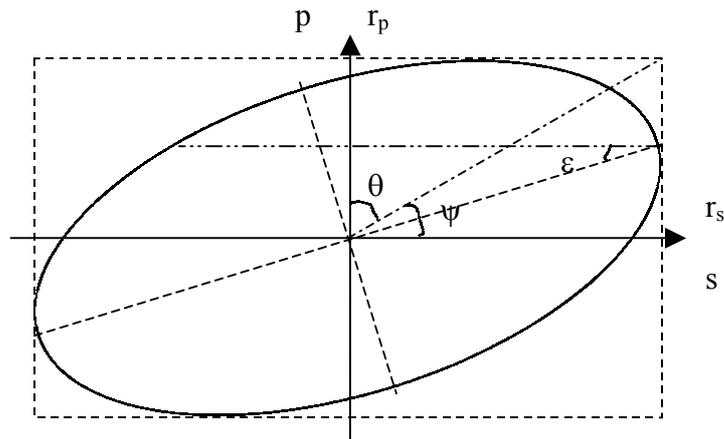
- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = E_{pr}/E_{pi} = |r_p|e^{j\delta_p}$$

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = E_{sr}/E_{si} = |r_s|e^{j\delta_s}$$

Les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont complexes. Leur module  $|r_p|$  et  $|r_s|$  représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , le retard introduit par la réflexion (Schéma 42).



**Schéma 42. Polarisation elliptique de la lumière réfléchie.**

En pratique, la quantité mesurée  $\rho$  est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$r_p/r_s = \tan\psi e^{j\Delta} = \rho$$

Avec  $\tan\psi = |r_p|/|r_s|$  rapport des modules,  $\Delta$  différence de phase introduite par la réflexion.

Pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction  $\Phi_1$  est régi par la loi de Snell-Descartes :

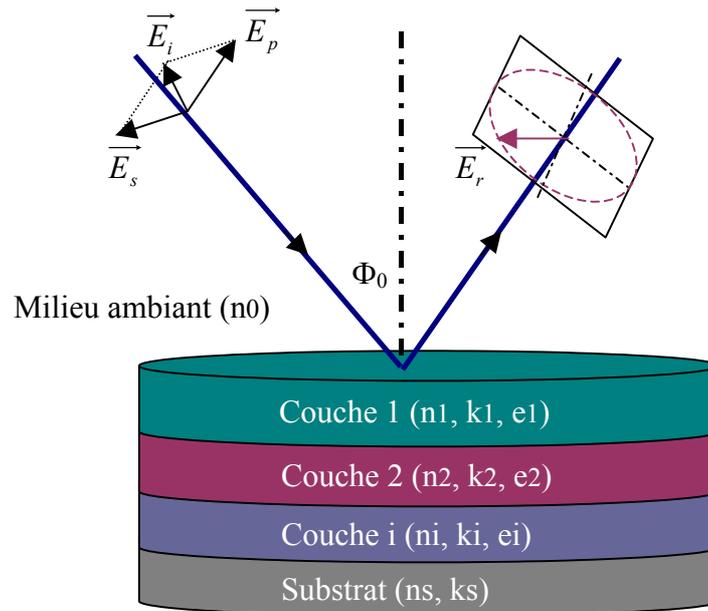
$$N_0 \sin\Phi_0 = N_1 \sin\Phi_1$$

$N_0$  indice du milieu 0 (milieu extérieur)

$$N_1 = n_1 + jk_1$$

Avec  $n_1$  indice (réel) de réfraction et  $k_1$  coefficient d'extinction du milieu 1 ;  $\Phi_0$  angle d'incidence ;  $\Phi_1$  angle de réfraction.

Dans le cas d'un ellipsomètre à une seule longueur d'onde, la mesure de  $\rho$  conduit à l'identification de deux quantités ( $\psi$  et  $\Delta$  ou  $\tan\psi$  et  $\cos\Delta$ ). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres : les indices  $n$  et  $k$  d'un échantillon ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice  $n$  et l'épaisseur  $e$  d'une couche connaissant son coefficient d'extinction  $k$ .



**Schéma 43. Principe de l'ellipsométrie dans le cas d'un échantillon composé d'une superposition de couches.**

Pour l'analyse d'un échantillon composé d'une superposition de couches (Schéma 43), les inconnues seront à chaque fois les indices réel et imaginaire et l'épaisseur de chaque couche, ainsi que les indices du substrat, ce qui conduit, pour  $N$  couches, à  $3N + 2$  inconnues. Il n'est plus possible d'identifier toutes les inconnues, sachant que la mesure ne porte que sur deux quantités.

La solution consiste à supposer que l'indice des couches est connu ou résulte d'un mélange de matériaux connus. Les inconnues à déterminer se réduiront donc aux épaisseurs de chaque couche et, éventuellement, aux concentrations des composants d'une couche. Ces grandeurs étant invariantes avec la longueur d'onde, il suffira de faire des mesures pour un nombre suffisamment grand de longueurs d'onde pour identifier toutes les inconnues.

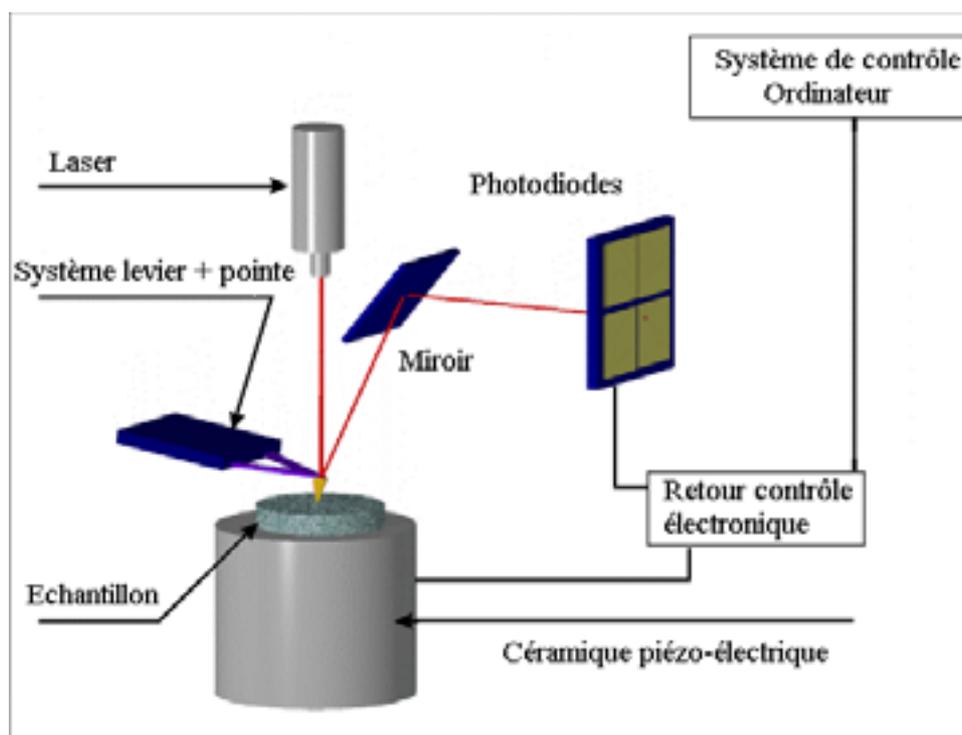
## 2.2.3. Microscopie à force atomique

### 2.2.3.1. Introduction

Les microscopies à champ proche ou à sondes locales ont été mises au point au cours des années 80 dans les laboratoires d'IBM (Zürich). En 1981, le microscope à effet tunnel a été inventé par Binnig et Rohrer<sup>278</sup>. Le microscope à force atomique a vu le jour en 1986, grâce à

Binnig, Quate et Gerber<sup>279</sup>. Cette technique permet d'étudier des échantillons de toute nature (conducteur, semi-conducteur ou isolant) dans des environnements multiples (air, vide, liquide, électrochimique...) avec une très haute résolution (résolution atomique). De nombreuses applications d'AFM sont connues, telles que l'étude des SAMs, l'imagerie cellulaire, l'étude d'interactions entre des protéines et des surfaces, l'imagerie de nouvelles structures de polymères<sup>280</sup>.

### 2.2.3.2. Principe



**Schéma 44. Principe de l'AFM.**

Le principe de l'AFM consiste à mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La surface à étudier est balayée par une pointe dont l'extrémité a un rayon de quelques nm, soit au contact, soit à une distance de quelques Å. Cette pointe, généralement en nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou en silicium cristallin, se situe à l'extrémité d'un levier flexible (Schéma 44). Ce levier est assimilable à un ressort de faible raideur. Le système pointe/levier est mis en contact avec l'échantillon, posé sur la céramique

piézo-électrique. Les déplacements en  $x$ ,  $y$  et  $z$  se font grâce à la céramique piézo-électrique. À l'approche de la surface, la pointe est attirée par le substrat (expérimentalement, il est donc important de s'assurer de la propreté de la pointe). L'énergie d'interaction entre la pointe et la surface, due essentiellement aux interactions de Van der Waals, détermine l'approche et l'équilibre pointe/surface. On effectue un balayage dans le plan  $(x,y)$  : la rugosité du substrat entraîne des mouvements du levier, enregistrés par un système optique. Un faisceau laser se réfléchit dans un miroir d'or, avant d'atteindre des photodiodes reliées à un ordinateur.

Plusieurs modes permettent de visualiser la topographie de la surface, dont les plus couramment utilisés sont :

- Le mode contact : les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum), c'est dans ce mode qu'est obtenue la résolution atomique. En mode contact, le mode hauteur (ou force constante) est le plus utilisé.

Le mode contact donne les informations en topographie, de l'adhésion, de l'élasticité et des forces de friction de l'échantillon.

- Le mode « tapping » ou mode contact intermittent : le levier oscille à la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm). La pointe ne vient que périodiquement en contact avec la surface de l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées.
- Le mode non-contact : la pointe oscille et ne touche pas la surface.

## 2.2.4. Spectroscopie IR

### 2.2.4.1. *Introduction*

Dans le cas de couches ultraminces inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie IRTF classique atteint ses limites de sensibilité. Cependant, différents montages expérimentaux permettent la caractérisation par IR des couches minces comme, par exemple, la technique de multiréflexion totale atténuée (ATR). Pour augmenter les seuils de détection, nous avons utilisé pour notre part une méthode de réflectivité différentielle basée sur la modulation rapide de la polarisation de l'onde électromagnétique, qui privilégie les absorptions de surface : la

spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS)<sup>281</sup>.

#### 2.2.4.2. *Principe*

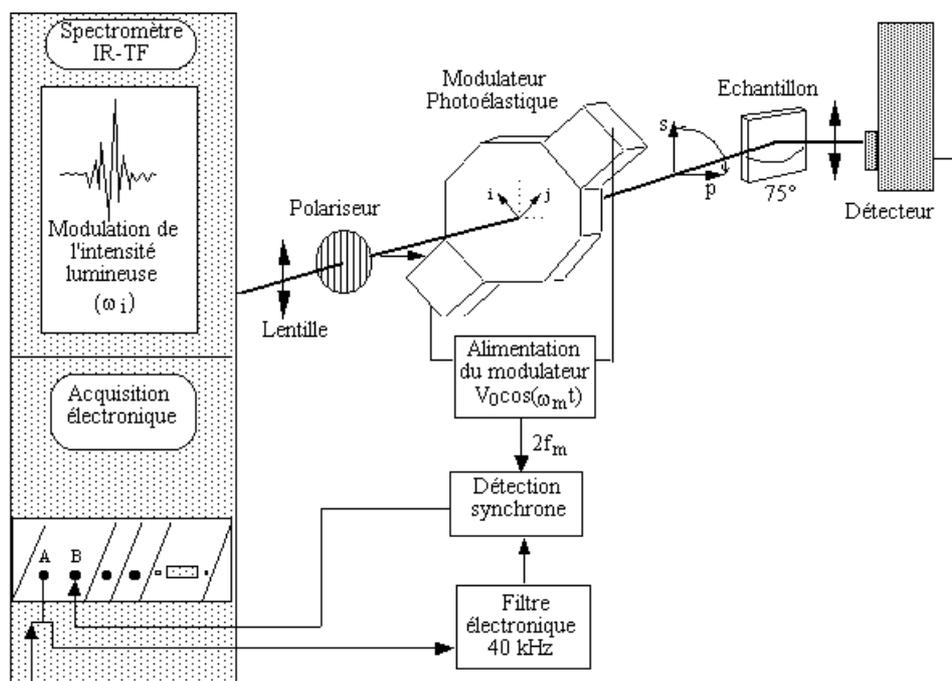
La technique PM-IRRAS (Schéma 45) combine les trois techniques suivantes<sup>7,282-284</sup> :

- la réflectivité en lumière polarisée et sous incidence quasi-rasante (IRRAS) ;
- la modulation rapide de la polarisation du faisceau incident entre les polarisations linéaires *p* (dans le plan d'incidence) et *s* (normale au plan d'incidence) au moyen d'un modulateur photoélastique ;
- le filtrage, la démodulation et le traitement mathématique de l'intensité détectée, afin d'obtenir les signaux ( $R_p - R_s$ ) et ( $R_p + R_s$ ), puis le signal de réflectivité différentielle normalisé :

$$\Delta R/R = (R_p - R_s)/(R_p + R_s)$$

En plus du gain en sensibilité de plusieurs ordres de grandeur et de la normalisation en temps réel, réduisant considérablement les effets de dérive et d'instabilité (source, interféromètre, système de purge...) par rapport à l'IRRAS, cette méthode présente les avantages suivants :

- La réalisation d'étude *in situ*, le montage optique étant disposé à l'air libre ;
- L'exaltation à incidence quasi-rasante du champ électrique perpendiculaire à la surface pour la lumière polarisée *p* dans le cas d'un très bon conducteur ;
- Les règles de sélection de surface impliquent une relation entre l'orientation des moments de transition des modes de vibration, l'intensité et la direction des bandes correspondantes sur les spectres PM-IRRAS.



**Schéma 45. Principe de la spectroscopie PM-IRRAS.**

La spectroscopie IRTF par modulation de polarisation est particulièrement bien adaptée à la caractérisation des surfaces, interfaces et films ultraminces. Elle apporte à la spectroscopie infrarouge la sensibilité qui lui faisait jusqu'alors défaut pour l'analyse et l'étude de systèmes moléculaires de très faible épaisseur, tels que les monocouches ou les adsorbats. Elle offre la possibilité de réaliser des études *in situ* de surface grâce à son caractère différentiel qui permet de compenser parfaitement les absorptions intenses et isotropes de l'environnement. Sa très grande sensibilité permet d'accéder, avec une totale innocuité sur l'échantillon analysé, à des informations moléculaires et chimiques de surface. De plus, à l'aide des règles de sélection de surface propres au substrat et des intensités relatives mesurées sur les spectres PM-IRRAS et sur le spectre d'absorbance IR du composé massique correspondant, il est possible de déterminer de manière relativement simple l'orientation, la conformation et l'organisation des molécules en surface.

## 2.2.5. Microbalance à quartz

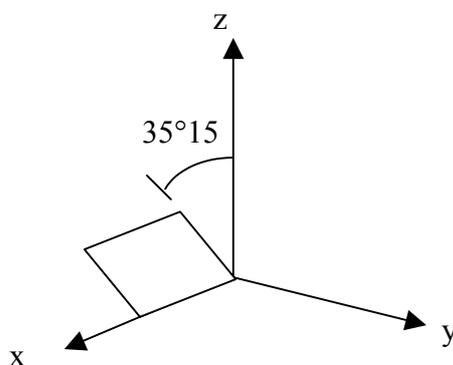
### 2.2.5.1. *Introduction*

Le principe de la microbalance a été énoncé par Sauerbrey, qui découvrit que la variation de la fréquence de vibration d'un quartz piézo-électrique est proportionnelle à la masse du film déposé sur ce quartz<sup>285</sup>. Il montra que cette méthode permettait de mesurer l'épaisseur de films minces métalliques. Cette découverte a connu un regain d'intérêt au début des années 1980 pour la mesure des vitesses de dépôt par CVD. Au cours de ces dernières années, de nombreuses applications ont vu le jour dans des domaines aussi variés que la chimie analytique, l'analyse de surfaces, la corrosion, l'électrochimie et les cinétiques de dissolution de composés ou de photodéposition de films organiques<sup>286</sup>.

### 2.2.5.2. *Principe*

#### 2.2.5.2.1. **Mode de vibration**

Une lame de quartz piézo-électrique, d'une coupe et de dimensions particulières, possède un certain nombre de fréquences de résonance mécanique propres. Les principaux modes de vibration sont la flexion, l'élongation, le cisaillement de surface et le cisaillement d'épaisseur. Ce dernier mode correspond à des fréquences élevées allant de 0,8 à 30 MHz (suivant le mode fondamental). Il est le plus sensible à l'augmentation ou la diminution de masse pour un résonateur à cristal de quartz.



**Schéma 46. Lame de quartz taillé suivant la coupe AT.**

Pour qu'une lame de quartz oscille suivant le mode de cisaillement d'épaisseur, elle doit être taillée suivant une orientation bien précise par rapport aux axes cristallographiques. La coupe AT (Schéma 46) permet d'obtenir une vibration de cisaillement d'épaisseur.

#### 2.2.5.2.2. Relation entre fréquence de vibration et masse

Considérons une lame de quartz, d'épaisseur  $t_q$ . Une vibration de cisaillement d'épaisseur, entretenue électriquement par deux électrodes planes déposées sur le quartz, s'installe en onde stationnaire dont les ventres coïncident avec les deux faces de la lame de quartz. La longueur d'onde  $\lambda_q$  et la vitesse de propagation  $v_q$  de l'onde élastique de cisaillement d'épaisseur sont reliées par l'équation 1. Cette relation peut être exprimée en terme de fréquence de résonance  $F_q$  (équation 2).

Une variation infinitésimale de l'épaisseur de la lame de quartz  $dt_q$  induit une variation de la fréquence de vibration  $dF_q$  (équation 3). Le signe négatif indique qu'une augmentation de l'épaisseur de la lame de quartz induit une diminution de la fréquence de vibration. L'équation 3 peut-être exprimée en terme de masse de la lame de quartz  $M_q$  (équation 4).

Sauerbrey a supposé que lorsqu'un film mince, de masse  $M_f$ , est déposé sur le quartz l'équation 4 reste applicable. La différence entre la fréquence de vibration du quartz avec le film,  $F_c$ , et celle du quartz  $F_q$  est alors donnée par l'équation 5, ou 6 si on utilise les masses par unité de surface du film ( $m_f$ ) et du quartz ( $m_q$ ).

Pour les matériaux dont la densité est uniforme spatialement, la masse par unité de surface est égale au produit de l'épaisseur par la masse volumique  $d$  (équation 7).

En substituant les équations 2 et 7 dans l'équation 6, on obtient l'expression de la vibration de fréquence de résonance du quartz induite par le film (8).

Pour un cristal de quartz taillé suivant la coupe AT,  $d_q = 2650 \text{ kg.m}^3$ , et  $v_q = 3340 \text{ m.s}^{-1}$ . L'équation 9 donne la relation entre la masse par unité de surface (exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}$ ) d'un film déposé sur un cristal de quartz et la variation de fréquence induite (exprimée en Hz),  $F_q$  étant exprimée en MHz.

$$T_q = \lambda_q/2 \quad (1)$$

$$F_q t_q = v_q / 2 \quad (2)$$

$$dF_q / F_q = -dt_q / t_q \quad (3)$$

$$dF_q / F_q = -dM_q / M_q \quad (4)$$

$$(F_c - F_q) / F_q = -M_f / M_q \quad (5)$$

$$(F_c - F_q) / F_q = -m_f / m_q \quad (6)$$

$$m_q = t_q d_q \quad (7)$$

$$\delta F = F_c - F_q = - (2/d_q v_q) F_q^2 m_f \quad (8)$$

$$\delta F = -2,3 \times 10^6 F_q^2 m_f \quad (9)$$

### 2.2.5.2.3. Avantages et limitations de la microbalance

L'équation 8 montre que la sensibilité de la microbalance ne dépend que de la fréquence de résonance et des propriétés intrinsèques du quartz. Ainsi, aucun étalonnage n'est nécessaire, à condition que le film déposé recouvre toute l'électrode et qu'il adhère intimement au quartz de façon à ce que la vibration acoustique mise en jeu se transmette à l'interface.

La sensibilité est également indépendante des propriétés physiques du matériau déposé.

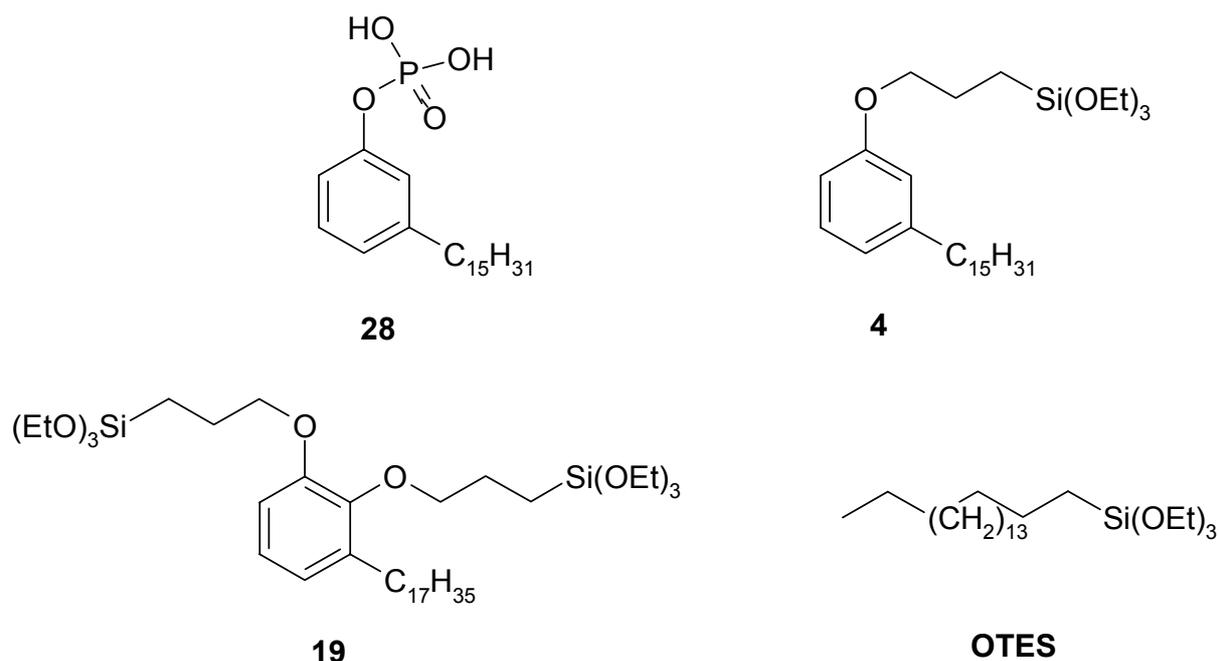
La relation, établie ci-dessus, entre masse du film et variation de la fréquence n'est applicable que pour une variation de fréquence inférieure à 2 % de la fréquence de résonance du quartz, ce qui correspond, pour un cristal de quartz résonant à 5 MHz, à une épaisseur maximale de 12  $\mu\text{m}$  environ pour un film polymère.

## 2.3. Résultats

### 2.3.1. Choix des molécules

Nous avons décrit dans les chapitres précédents la synthèse de diverses molécules possédant des groupes triéthoxysilyle et phosphoryle, dérivées des lipides phénoliques possédant une longue chaîne en C<sub>15</sub> ou C<sub>17</sub> en position -3 du cycle benzénique. Dans ce chapitre, nous allons

montrer que ces molécules peuvent servir dans la synthèse de couches SAMs. Nous avons privilégié l'étude des molécules obtenues par hydrosilylation des allyléthers car leur synthèse est plus directe que celle faisant appel aux transpositions de Claisen (Schéma 47). Ainsi, nous avons étudié les molécules **4** et **19**, issues respectivement du 3-pentadécylphénol et du 3-heptadécylcatéchol. Parallèlement, nous avons étudié le comportement du dérivé phosphoré **28** tandis que l'octadécyltriéthoxysilane **OTES** a été utilisé comme composé de référence (Schéma 47).

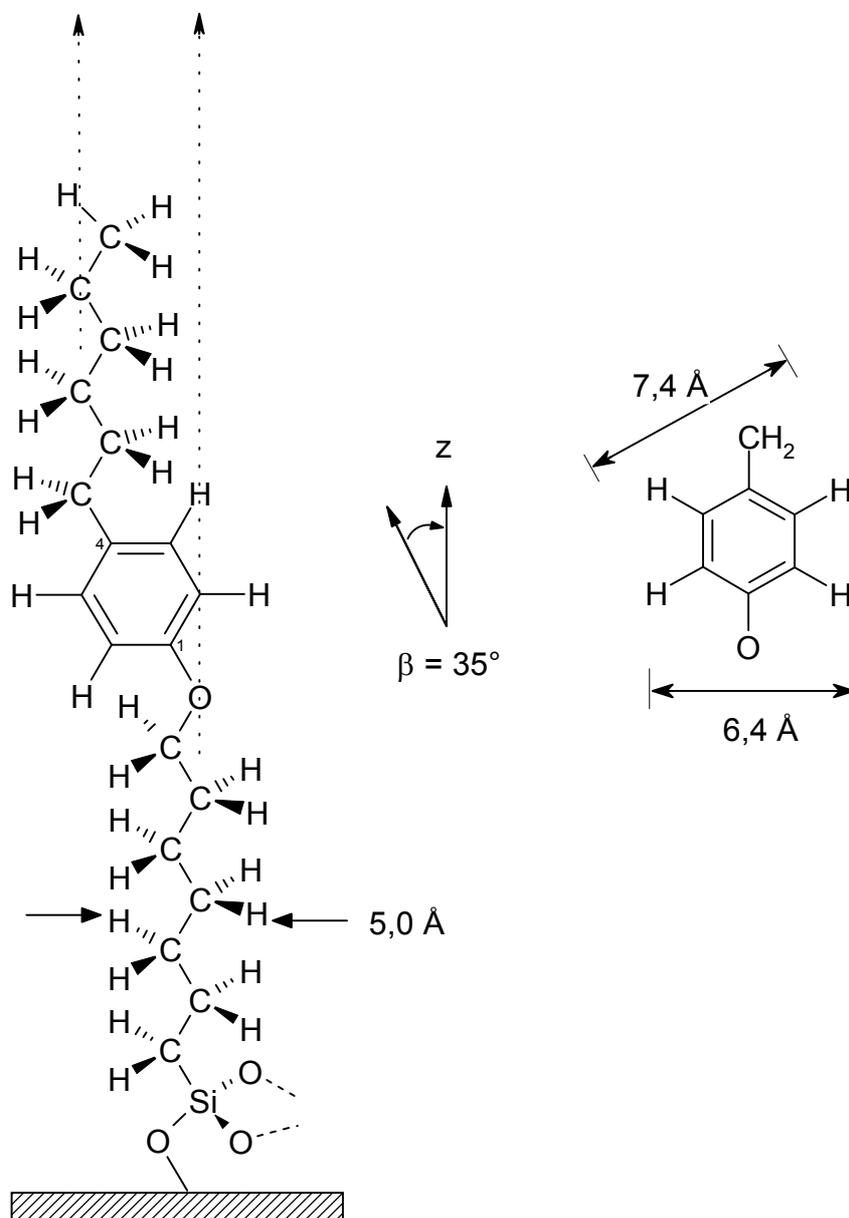


**Schéma 47. Molécules étudiées en vue de synthétiser des couches SAM.**

*Remarque : ayant prévu d'utiliser l'aluminium comme support, les trialkoxysilanes ont été préférés aux trichlorosilanes pour écarter toute possibilité d'attaque des surfaces par l'acide chlorhydrique.*

Il faut rappeler que Ulman et *al.* avaient examiné l'effet d'un cycle benzénique situé en diverses positions des chaînes carbonées sur la formation de couches, dans le cas d'agents de couplage de type trichlorosilanes<sup>255</sup>. Ces auteurs avaient déterminé certains paramètres structuraux liés à l'encombrement du cycle benzénique. Ainsi, dans le cas où celui-ci est *para*-disubstitué, l'axe C1-C4 fait un angle de 35 ° ( $\beta$ ), ce qui entraîne une déviation de l'axe

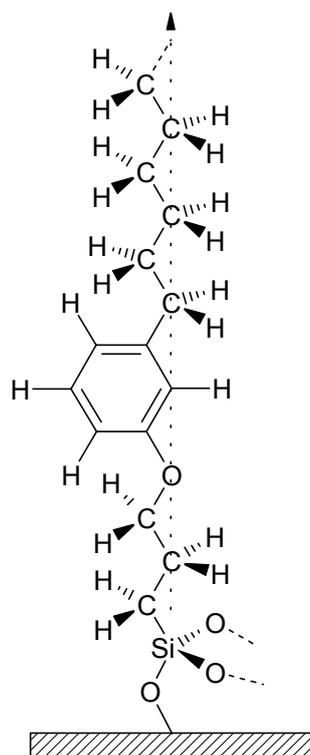
de la molécule. Ils avaient alors émis l'hypothèse, en s'appuyant sur un calcul qui prenait en compte l'épaisseur du nuage  $\pi$  que, dans le cas d'un empilement compact des cycles benzéniques, il pouvait se créer un espace libre entre les chaînes alkyle provoquant un léger désordre dans l'alignement de celles-ci (Schéma 48).



**Schéma 48.** Molécule greffée possédant un noyau phénoxy 1,4-disubstitué dans la chaîne<sup>255</sup>.

Remarques : i) le noyau benzénique est placé arbitrairement dans le plan, mais il a la possibilité de pivoter ; ii) les distances indiquées tiennent compte des rayons de Van der Waals.

Dans le cas des dérivés **4** et **19**, on pouvait se demander quel serait l'effet de la géométrie des molécules renfermant un noyau benzénique, sur l'aptitude à donner des monocouches organisées, lorsque ce noyau benzénique est substitué en -3, étant donné que la symétrie du système serait rompue. En fait, la comparaison avec les molécules étudiées par Ulman montre que l'axe C1-C3 du noyau benzénique dans la forme allongée de la chaîne carbonée pourrait correspondre à une déviation moins importante des chaînes alkyle (Schéma 49). Dans le cas de **4**, qui possède un cycle benzénique 1,3-disubstitué, une représentation schématique montre que l'effet de déviation dû au cycle est atténué et que les deux segments hydrocarbonés peuvent s'aligner.



**Schéma 49. Molécule 4 greffée possédant un noyau phénoxy 1,3-substitué dans la chaîne.**

Par ailleurs, la présence des cycles benzéniques est susceptible d'entraîner une légère augmentation de l'indice de réfraction. Signalons que d'autres structures obtenues à partir de triéthoxysilanes contenant des noyaux aromatiques ont été rapportées<sup>287</sup>.

On pouvait également se demander si la molécule dérivée du 3-heptadécylcatéchol **19**, qui possède deux sites  $\text{Si}(\text{OEt})_3$ , aurait le même comportement avec un renforcement des propriétés de greffage, pour donner une monocouche, ou si elle n'aurait pas tendance à former des matériaux multicouches, voire des agrégats.

### 2.3.2. Choix des surfaces

Dans le cadre des objectifs que nous nous étions fixés, deux supports de natures chimiques différentes ont été envisagés.

#### 2.3.2.1. *Oxyde d'aluminium*

Nous avons choisi des surfaces obtenues par évaporation d'aluminium sous vide poussé et dépôt sur des wafers de silicium<sup>255</sup>. Les surfaces d'aluminium s'oxydent rapidement à l'air ambiant et se recouvrent d'un film d'oxyde possédant des fonctions hydroxyle.

#### 2.3.2.2. *Wafers de silicium*

Pour faciliter la caractérisation des monocouches en AFM, les substrats doivent être très peu rugueux<sup>288</sup>. Pour cela, on utilise des galettes de silicium monocristallin (wafers) d'épaisseur 0,5 mm, polies sur une face ou deux faces et taillées aux dimensions 1x1 cm.

### 2.3.3. Choix du solvant

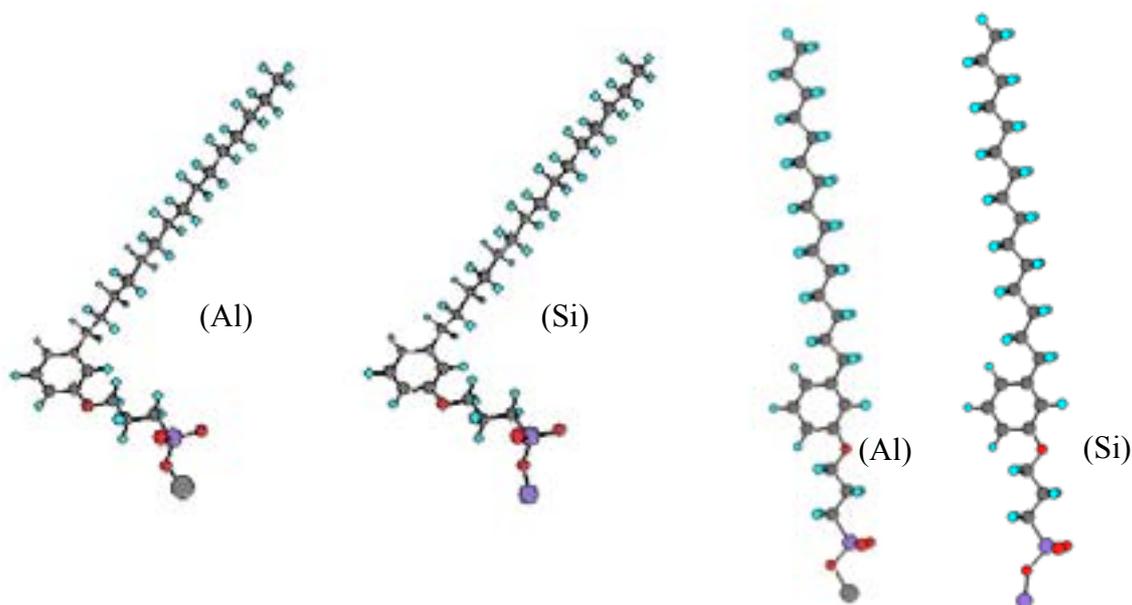
Parmi les solvants les plus utilisés pour effectuer le greffage des silanes, on trouve le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le toluène et le cyclohexane. Le toluène s'est avéré le meilleur solvant pour les molécules utilisées au cours de ce travail.

### 2.3.4. Modélisation

Pour calculer les longueurs des greffons, les molécules, ont été modélisées en faisant abstraction des groupes éthyle qui sont éliminés lors de l'hydrolyse, mais en prenant en compte la liaison  $\text{Si-O-X}$  avec le support ( $X = \text{Si}, \text{Al}$ ). Deux formes de géométries différentes, ayant un effet non négligeable sur les longueurs des molécules greffées (donc sur l'épaisseur des monocouches) pouvaient a priori être envisagées (Schéma 50).

*Chaîne formant un angle*

*Chaîne en position allongée*



**Schéma 50. Représentations du greffon 4 sur les supports oxyde d'aluminium et silicium.**

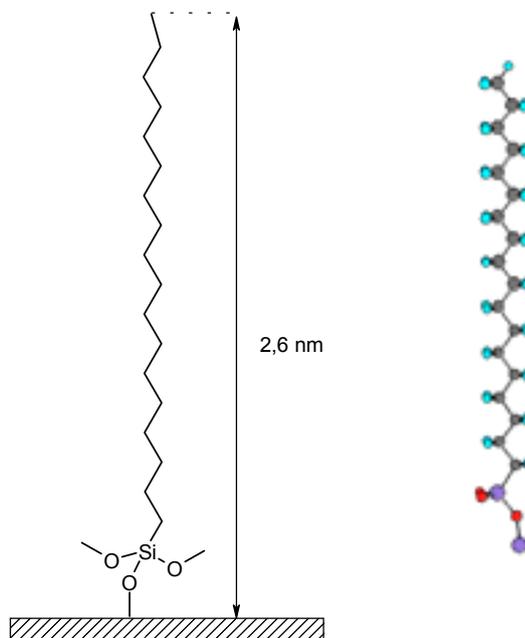
Sans préjuger de l'épaisseur réelle des couches, qui dépend de l'inclinaison des chaînes, les fourchettes de valeurs selon l'orientation de la chaîne par rapport au cycle sont rassemblées dans le Tableau 2.

Molécules	<b>4</b>	<b>19</b>	<b>28</b>	<b>OTES</b>
Avec angle	2,4	2,7	2,1	-
Forme allongée	2,9	3,2	2,5	2,6

**Tableau 2. Longueurs calculées des greffons en nm (cas du greffage sur Si).**

Dans le cas de l'OTES, cette modélisation conduit à une longueur en bon accord avec celle donnée dans la bibliographie (2,6 nm)<sup>229</sup>. Un léger écart (de l'ordre de 0,5 nm) apparaît entre la forme allongée et la forme possédant un angle. Par contre, les valeurs sont très proches

dans le cas du greffage par des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si. Comme on pouvait s'y attendre, la molécule **19** est la plus longue. Il convient de souligner que dans l'hypothèse où les molécules se disposeraient perpendiculairement à la surface (angle d'inclinaison = 0 °), cette longueur détermine l'épaisseur de la couche (Schéma 51).



**Schéma 51.** Estimation de l'épaisseur de la couche dans le cas de l'OTES.

## 2.4. Expériences préliminaires

Pour évaluer l'aptitude de nos molécules à former des monocouches, nous avons effectué des expériences préliminaires de greffage avec les composés **4**, **19** et **28** en faisant varier la dilution  $C$ , la température  $T$  et la durée  $t$ . Les surfaces modifiées ont ensuite été caractérisées dans une première approche par des mesures d'angle de contact et AFM.

### 2.4.1. Angles de contact

#### 2.4.1.1. Cas du support oxyde d'aluminium

Nous avons d'abord envisagé le greffage de ces molécules sur des plaques d'aluminium préalablement exposées à l'air. L'angle de contact d'une goutte d'eau avec les surfaces ainsi obtenues est de l'ordre de 17 à 20 °, reproductible en fonction des échantillons.

En faisant varier la concentration de la solution contenant la molécule à greffer, pendant 16 h à 25 °C, nous avons observé que les valeurs atteignent un maximum pour une concentration de l'ordre de  $10^{-4}$  M (Tableau 3).

Greffon	C (M)			
	$5 \times 10^{-5}$	$10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$
<b>OTES</b>	86	104	100	---
<b>4</b>	80	107	105	---
<b>19</b>	91	110	102	100
<b>28</b>	109	112	99	98

**Tableau 3. Effet de la concentration C sur les valeurs moyennes des angles de contact (°).**

Les valeurs d'angle de contact des plaques plongées dans une solution de ces molécules ( $10^{-4}$  M, 25 °C) pendant des temps d'immersion différents sont données dans le tableau ci-dessous (Tableau 4).

Greffon	t (h)				
	1	4	8	16	24
<b>OTES</b>	73	89	95	104	107
<b>4</b>	84	92	100	107	105
<b>19</b>	83	97	102	110	101
<b>28</b>	90	98	104	112	105

**Tableau 4. Effet du temps d'immersion t dans la solution sur les valeurs moyennes des angles de contact (°).**

Ces résultats montrent que dans le cas des molécules **4**, **19** et **28**, à la température de 25 °C, les couches les plus hydrophobes sont obtenues pour une concentration  $C$  de l'ordre de  $10^{-4}$  M après un temps d'immersion  $t$  de 16 h, Par contre dans le cas de la molécule **OTES**, il s'est avéré nécessaire d'augmenter le temps d'immersion jusqu'à 24 h.

Pour examiner l'effet de la température, des greffages ont été effectués à 15, 25 et 30 °C pour une même concentration de  $10^{-4}$  M et un temps d'immersion de 16 h. Nous avons obtenu des valeurs d'angle de contact plus élevées à 25 °C qu'à 30 °C (Tableau 5).

Greffon	$T$ (°C)		
	15	25	30
<b>4</b>	81	107	95
<b>19</b>	87	110	96
<b>28</b>	98	112	90

**Tableau 5. Effet de la température  $T$  sur les valeurs moyennes des angles de contact (°).**

On remarque que le monophosphate de (3-pentadécyl)phényle **28** conduit à des valeurs comparables à celles des dérivés siliciés. On peut noter que les valeurs mesurées pour le diéthylphosphate de (3-pentadécyl)phényle **26** sont très faibles, ce qui montre que ce dérivé ne se greffe pas sur ce support.

#### **2.4.1.2. Cas du support silicium**

Une goutte d'eau forme un angle de contact de 10 ° avec le support silicium seul. Les angles de contact ont été mesurés pour deux concentrations ( $C = 10^{-4}$  et  $5 \times 10^{-4}$  M) à 25 °C pendant 16 h. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant (Tableau 6).

Greffon	C(M)	
	$10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
<b>OTES</b>	101	108
<b>4</b>	102	108
<b>19</b>	105	110

**Tableau 6. Angles de contact (°) mesuré pour des concentrations C différentes.**

Des valeurs d'angle de contact du même ordre de grandeur que pour les surfaces d'oxyde d'aluminium sont obtenues dans le cas du greffage des molécules **4**, **19** et **OTES** sur des surfaces de silicium. Elles correspondent à celles qui peuvent être relevées dans la bibliographie pour des couches SAMs formées de chaînes linéaires. Ces résultats montrent clairement que des couches greffées peuvent être obtenues à partir des molécules **4**, **19** et **OTES** sur des surfaces planes d'oxyde d'aluminium et de silicium.

Par contre, le monoester **28** ne s'est pas greffé sur ce support : la valeur de l'angle de contact des plaques de silicium trempées dans la solution de **28** reste très faible (à peu près la même que celle de la plaque avant le dépôt). Plusieurs tentatives en faisant varier les conditions expérimentales sont restées infructueuses.

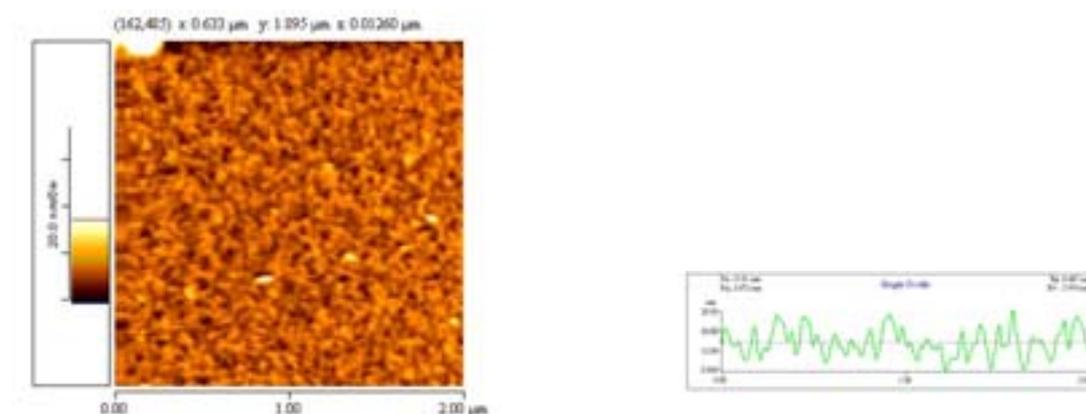
Un parallèle peut être fait avec les acides phosphoniques : on sait que les acides méthyl- et phénylphosphoniques se greffent sur les surfaces de silice *via* des réactions de condensation conduisant à des liaisons covalentes P-O-Si. Par contre, les acides phosphoniques à longues chaînes ne se greffent pas sur ces mêmes supports<sup>190</sup>.

#### 2.4.2. Images en AFM : cas du support oxyde d'aluminium

Au vu de ces premiers résultats encourageants, nous avons ensuite examiné en AFM les surfaces d'aluminium.

### 2.4.2.1. *Surface de référence*

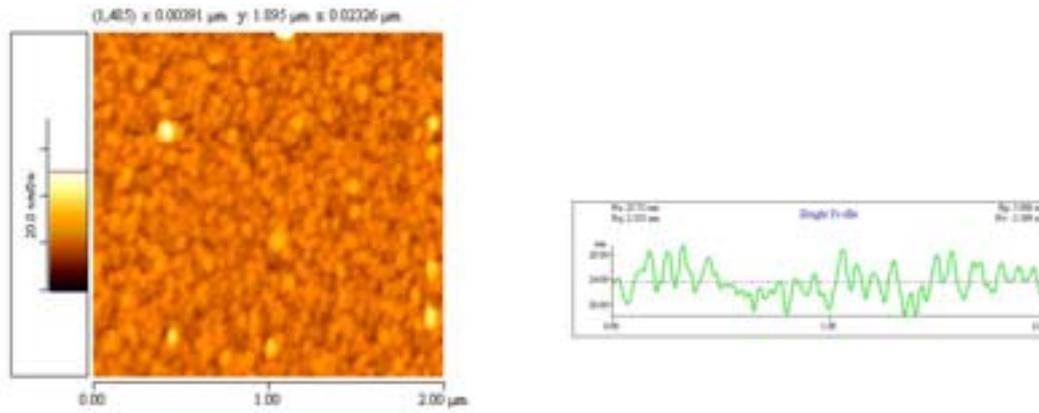
Une surface d'aluminium oxydé non greffée (obtenue par évaporation d'aluminium sur un wafer de silicium) prise comme référence, révèle une valeur relativement élevée de la rugosité moyenne, de l'ordre de 2,7 nm (Figure 8).



**Figure 8.** Surface d'aluminium oxydé.

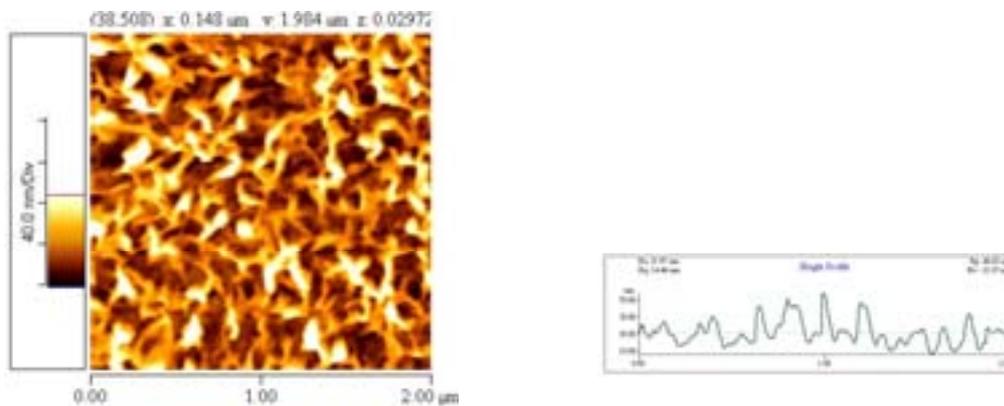
### 2.4.2.2. *Surfaces greffées avec la molécule 19*

Dans le cas des surfaces chimiquement modifiées par la molécule **19** dans les conditions de greffage préalablement définies ( $t = 16$  h,  $T = 25$  °C,  $C = 10^{-4}$  M), les images en AFM (topographie) montrent que des couches homogènes sont obtenues (Figure 9). Les rugosités moyennes diminuent sensiblement (2,3 nm).



**Figure 9. Surface d'oxyde d'aluminium greffée par la molécule 19 ( $T = 25\text{ °C}$ ).**

Par contre, lorsque la température  $T$  est plus élevée ( $30\text{ °C}$ ), pour une même concentration  $C$ , et un même temps d'immersion (16 h), des couches présentant une plus forte rugosité (14 nm) et ayant un aspect différent sont obtenues (Figure 10). Sur ces échantillons, nous avons dû travailler en mode contact intermittent car le relief était trop important pour le mode contact.

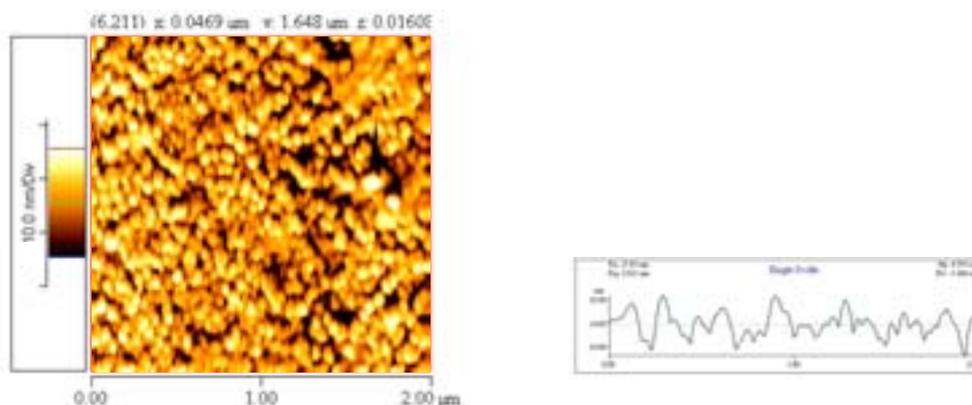


**Figure 10. Surface d'aluminium oxydé greffée par la molécule 19 ( $T = 30\text{ °C}$ ).**

Cette observation, qui semble indiquer la formation d'amas ou de multicouches probablement accompagnés d'une désorganisation des chaînes alkyle, est corroborée par la diminution de l'angle de contact mesuré (Tableau 5).

### 2.4.2.3. *Surface greffée avec la molécule 28*

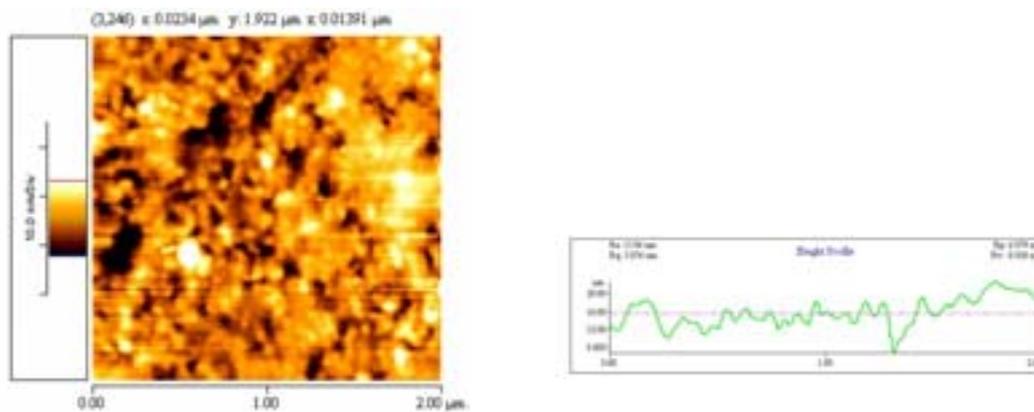
Dans les mêmes conditions expérimentales, la formation d'une couche greffée est également observée dans le cas la molécule phosphorée **28**. Ainsi, pour une concentration de la solution de  $10^{-4}$  M, la rugosité moyenne de la surface tend à diminuer (2 nm) (Figure 11).



**Figure 11. Surface d'oxyde d'aluminium greffée par la molécule 28 ( $C = 10^{-4}$  M).**

On remarque un aspect de la surface qui ressemble à celui obtenu avec **19** (Figure 9).

Par contre, dans les mêmes conditions de température et de durée, mais pour une concentration plus forte ( $C = 10^{-3}$  M), des agrégats sont observés, conduisant à une valeur plus forte de la rugosité moyenne (3,0 nm), (Figure 12). Comme dans le cas du greffage des acides phosphoniques à longues chaînes sur les poudres d'alumine, cette observation tend à montrer que des amas d'aluminophosphates se formeraient à la surface, lorsque la concentration augmente<sup>190</sup>.



**Figure 12.** Surface d'oxyde d'aluminium greffée par la molécule **28** ( $C = 10^{-3}$  M).

### 2.4.3. Conclusions

Ces études préliminaires ont montré que les triéthoxysilanes **4** et **19** dérivés de lipides phénoliques peuvent être greffées sur des supports oxyde d'aluminium et silicium, dans des conditions expérimentales bien déterminées ( $t = 16$  h,  $T = 25$  °C,  $C = 10^{-4}$  M). En effet, les valeurs expérimentales de l'angle de contact avec l'eau des surfaces modifiées sont très élevées, ce qui correspond à un caractère hydrophobe très marqué. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans la littérature pour les couches organisées obtenues à partir de dérivés à longues chaînes alkyle<sup>229</sup>. De plus, l'ester phosphoré **28** a donné un résultat analogue sur une surface plane d'oxyde d'aluminium. Les valeurs très fortes des angles de contact peuvent indiquer que le taux de recouvrement des surfaces est élevé. La formation de couches a été corroborée par les observations en AFM. Les images en topographie montrent que l'on peut obtenir des surfaces homogènes, sans agrégats, accompagnées d'une diminution de la rugosité moyenne. Par contre, des couches constituées d'agrégats avec une rugosité plus élevée sont obtenues lorsque certains paramètres sont modifiés (augmentation de la concentration, du temps d'immersion ou de la température).

## 2.5. Étude des surfaces chimiquement modifiées

Ces résultats prometteurs nous ont amené à effectuer des caractérisations plus poussées des couches. Nous avons utilisé les composé **4**, **19** et **28** dans les conditions précédemment définies pour effectuer des greffages sur des surfaces d'oxyde d'aluminium et de silicium :

$C = 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 16$  h. L'octadécyltriéthoxysilane (**OTES**) a été utilisé comme composé de référence. Les surfaces modifiées ont été caractérisées par IR, AFM et ellipsométrie.

### 2.5.1. Spectroscopie IR

Dans une monocouche compacte très organisée, les chaînes alkyle doivent adopter une conformation tout *trans*. Par contre, une couche peu ordonnée doit comporter un grand nombre de défauts « *gauche* »<sup>289</sup>. En spectroscopie IR, la diminution du nombre de défauts « *gauche* » se traduit par un déplacement vers de plus faibles valeurs des nombres d'onde des modes de vibration  $\nu_s(\text{CH}_2)$  et  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ <sup>190,289,290</sup>. Une meilleure organisation se traduit aussi par des bandes plus étroites.

bande	Chaînes désordonnées	Chaînes ordonnées conformation tout <i>trans</i>
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2856	2850-2846
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2928	2918-2915

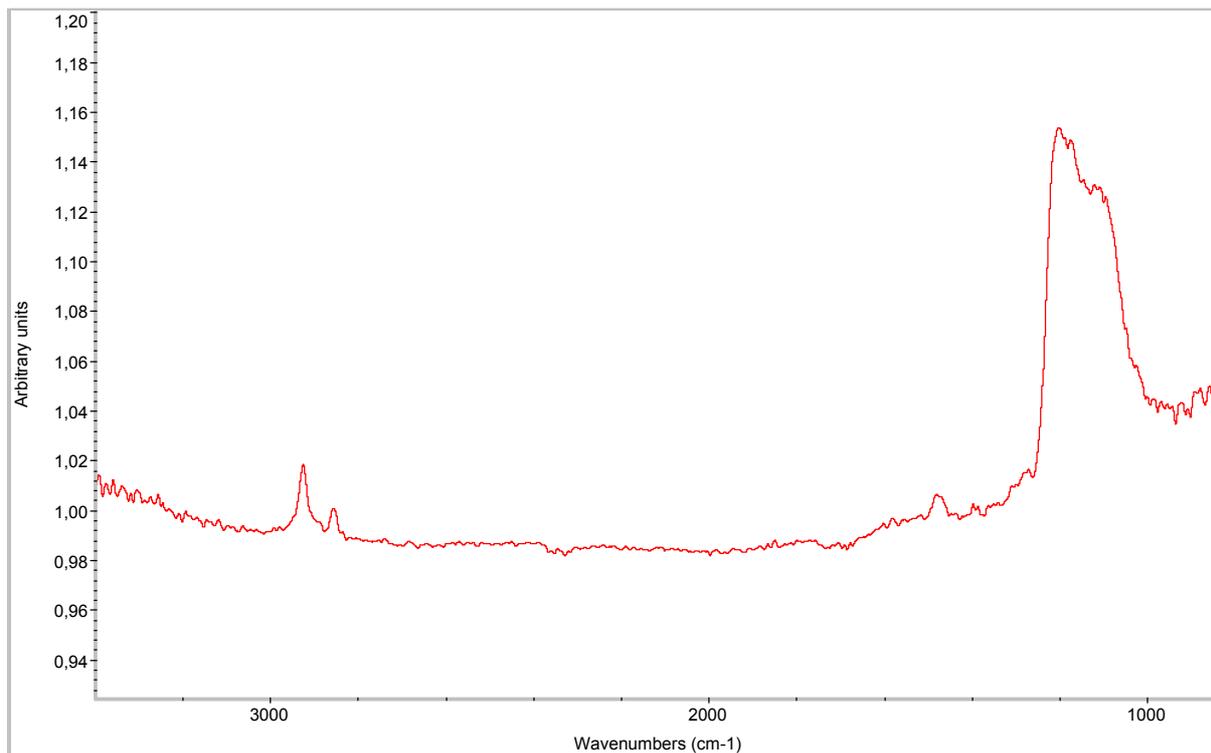
**Tableau 7. Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes d'absorption IR des groupes  $\text{CH}_2$  dans les chaînes alkyle.**

Dans le but de mettre en évidence l'organisation éventuelle des chaînes alkyle, donc une orientation de celles-ci, nous avons examiné les couches synthétisées à partir des molécules **4**, **19** et **28** en spectroscopie PM-IRRAS.

#### 2.5.1.1. Surfaces d'aluminium oxydé modifiées par les composé **4**, **19** et **28**

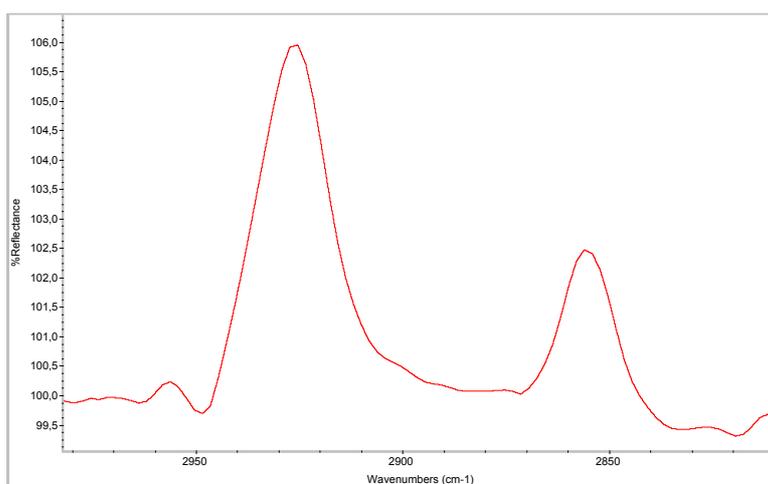
##### 2.5.1.1.1. Molécules siliciées **4** et **19**

Le spectre IR de **19** fait apparaître une bande élargie très intense vers  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  attribuée au chevauchement des vibrations d'élongation des groupes Si-O-Al et Si-O-Si (Figure 13).



**Figure 13. Spectre PM-IRRAS de 19 greffé sur aluminium oxydé.**

La région correspondant aux vibrations des groupes CH<sub>2</sub> est présentée dans la figure suivante (Figure 14).



**Figure 14. Spectre PM-IRRAS de 19 greffé sur oxyde d'aluminium, dans la région 2800-3000 cm<sup>-1</sup>.**

Les valeurs des vibrations d'élongation des groupes CH<sub>2</sub> dans le cas des composés **19** et **4** en solution, purs et greffés sur aluminium sont présentées dans le Tableau 8 :

Molécule	<b>19</b>			<b>4</b>			
	état	sol. CCl <sub>4</sub>	pur	greffé	Sol. CCl <sub>4</sub>	pur	greffé
v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )		2927	2926	2923	2927	2926	2924
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )		2854	2853	2851	2856	2855	2853

**Tableau 8. Nombres d'onde IR (cm<sup>-1</sup>) pour les composés 4 et 19 dans différentes conditions.**

Dans le cas du composé **19** greffé, les valeurs des bandes antisymétrique (v<sub>as</sub> = 2923 cm<sup>-1</sup>) et symétrique (v<sub>s</sub> = 2851 cm<sup>-1</sup>) correspondent à un nombre d'onde plus faible par rapport à la valeur observée en solution (2926, 2854 cm<sup>-1</sup> respectivement). Elles sont du même ordre que celles de l'OTES greffé sur silicium qui donne une monocouche auto-organisée (2923, 2850 cm<sup>-1</sup>)<sup>16</sup>.

Le spectre du composé **4** greffé sur une surface d'oxyde d'aluminium présente la même allure. Les valeurs sont également présentées dans le Tableau 8.

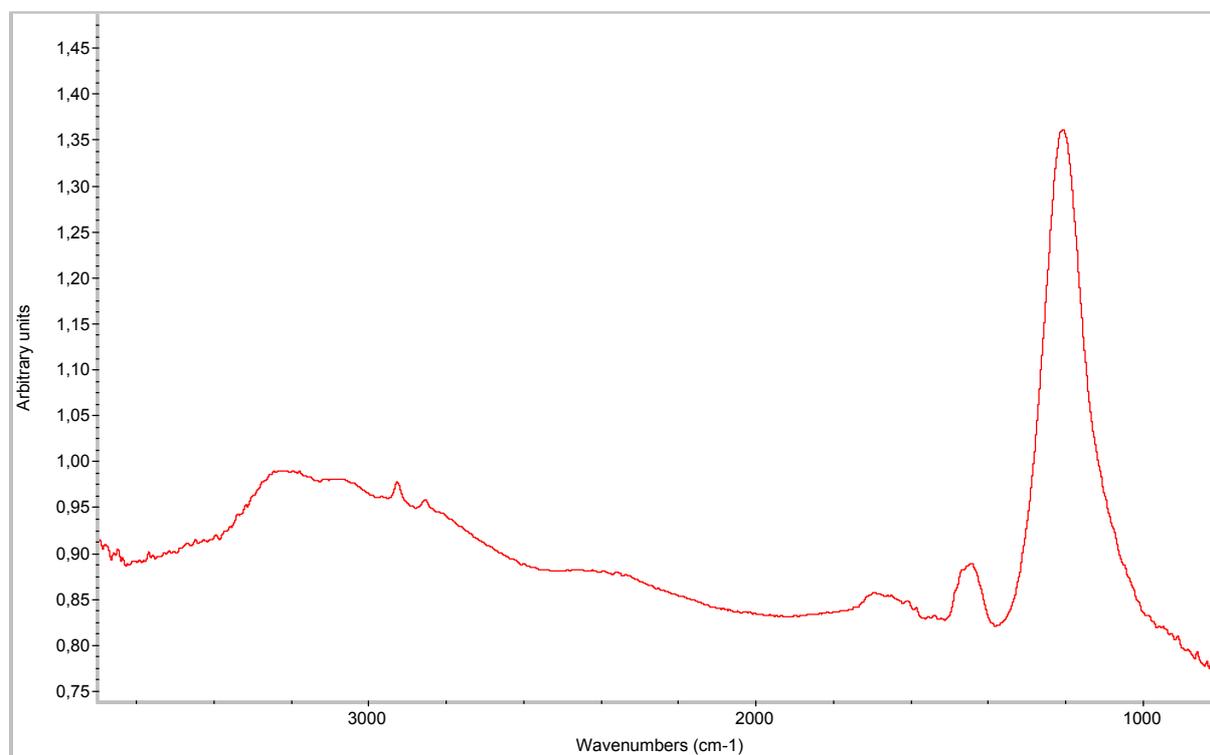
#### 2.5.1.1.2. Cas de **28**

Le spectre PM-IRRAS du dérivé phosphoré **28** greffé présente les bandes d'absorption à 2923 et 2851 cm<sup>-1</sup> des vibrations antisymétrique et symétrique des groupes CH<sub>2</sub>. (Figure 15). La bande intense des liaisons P-O dans le produit de départ à 1028 cm<sup>-1</sup> (Figure 7) est remplacée par une nouvelle bande très large, centrée à 1200 cm<sup>-1</sup> et attribuée aux liaisons P-O-Al.

État physique des molécules	Solution (CCl <sub>4</sub> )	solide	greffé
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2927	2924	2923
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2855	2852	2851

**Tableau 9. Nombres d'onde IR (cm<sup>-1</sup>) des groupes CH<sub>2</sub> dans le cas du dérivé phosphoré **28**.**

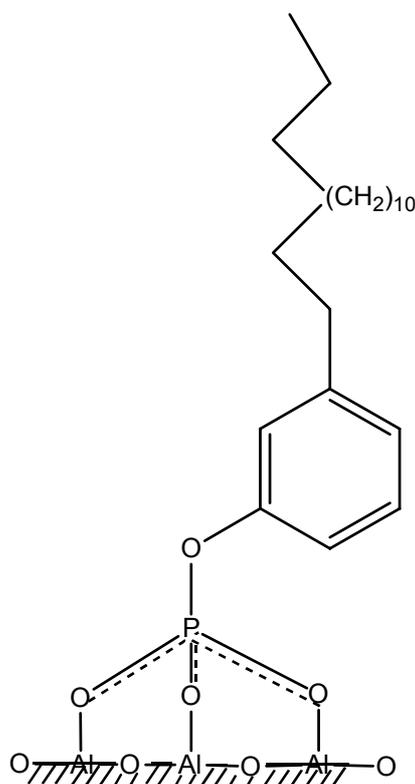
Les fréquences plus faibles des bandes antisymétrique et symétrique témoignent d'une organisation des chaînes alkyle lorsque **28** se greffe sur l'aluminium oxydé [e.g.,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 2923 \text{ cm}^{-1}$ ]. **28** étant solide à température ambiante, il n'est pas surprenant que dans cet état physique les molécules possèdent déjà une certaine organisation par rapport à la solution, comme le montre la valeur plus basse du nombre d'onde ( $2924 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $2927 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure 15. Spectre PM-IRRAS de **28** greffé sur oxyde d'aluminium.**

Il a été proposé que l'adsorption des acides phosphoniques sur les surfaces se ferait d'une manière épitaxiale sans polymérisation, *via* la création de liaisons P-O-M tridentates (M = métal). Une large bande de 2000 à 3600  $\text{cm}^{-1}$ , différente de celle du composé de départ (dont le maximum se trouve vers 3300  $\text{cm}^{-1}$  au lieu de 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) est attribuée aux vibrations des groupes OH résiduels formant des liaisons H. En effet, s'il doit exister des liaisons hydrogène entre les groupes P-OH dans les molécules de départ, de nouvelles liaisons hydrogène pourraient apparaître entre les molécules et le support.

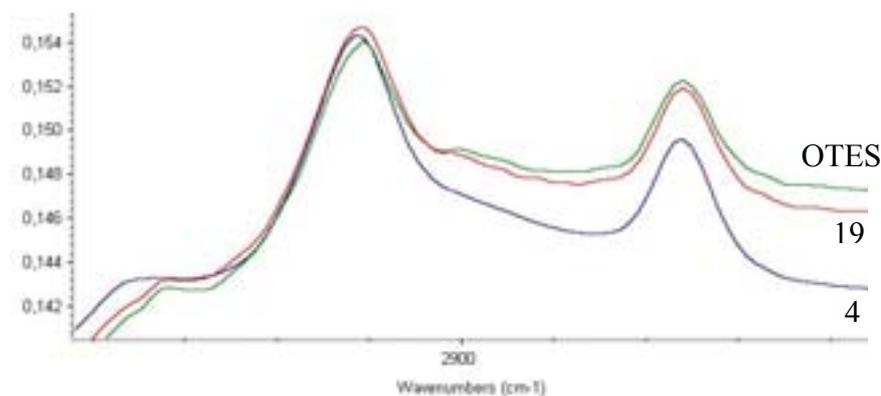
Le greffage de la molécule phosphorée est schématisé comme suit (Schéma 52). On suppose que le greffage peut s'effectuer, soit *via* une coordination du groupe phosphoryle avec l'aluminium à la surface et création de liaisons hydrogène, soit *via* la formation de liaisons P-O-Al et l'élimination d'eau.



**Schéma 52. Greffage tridentate de 28 sur l'oxyde d'aluminium.**

### 2.5.1.2. Surfaces de silicium modifiées par 4, 19 et OTES

Les spectres IR des échantillons sur support silicium (wafer polis double face) sont ici obtenus en transmission.



**Figure 16. Spectres IR des couches obtenues sur wafer de silicium (composés 4, 19 et OTES).**

Les valeurs des bandes de vibration sont données dans le Tableau 10 ci-après :

Greffon	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$
<b>4</b>	2922	2853
<b>19</b>	2921	2852
<b>OTES</b>	2921	2852

**Tableau 10. Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) IR des groupes  $\text{CH}_2$  (transmission).**

Ces valeurs sont encore déplacées sensiblement vers les faibles nombres d'onde par rapport à celles obtenues sur oxyde d'aluminium, ce qui montre que les couches déposées sur silicium sont mieux ordonnées que celles déposées sur aluminium oxydé.

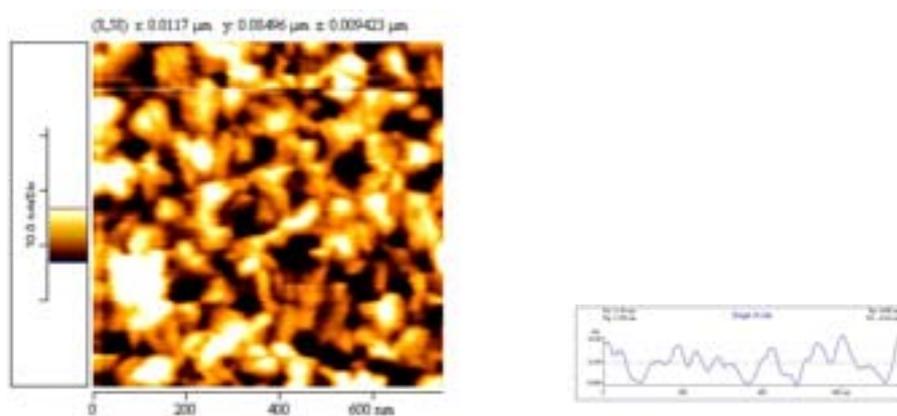
### 2.5.1.3. *Conclusions des études par IR*

L'étude par spectroscopie IR confirme la présence de couches minces greffées sur les supports d'oxyde d'aluminium et de silicium. L'abaissement significatif des nombres d'onde  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$  des groupes  $\text{CH}_2$  par rapport aux molécules de départ et l'intensité des bandes d'absorption confirment que les chaînes hydrocarbonées forment des structures ordonnées, aussi bien pour les dérivés siliciés que pour le dérivé phosphoré.

## 2.5.2. AFM

### 2.5.2.1. *Étude des surfaces d'oxyde d'aluminium*

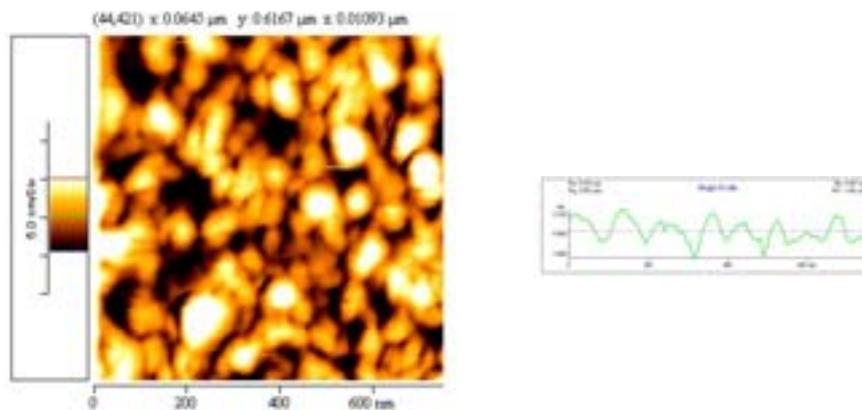
Les expériences préliminaires ont révélé que la surface d'aluminium était caractérisée par une rugosité moyenne relativement forte (2,7 nm).



**Figure 17. Image en topographie de la surface d'oxyde d'aluminium.**

Dans les mêmes conditions d'acquisition, les images en topographie des surfaces d'aluminium modifiées par les molécules **4**, **19**, **28** et **OTES** font apparaître des changements topographiques de la surface après le greffage (solvant : toluène) (Figure 18-Figure 21).





**Figure 21. Image en topographie de la surface greffée par le composé OTES.**

Les rugosités moyennes des surfaces d'aluminium trouvées en AFM sont rassemblées dans le Tableau 11 ci-dessous :

	Oxyde d'aluminium (support non greffé)	<b>4</b>	<b>19</b>	<b>28</b>	<b>OTES</b>
Rugosité moyenne (nm)	2,7	2,2	2,0	2,3	2,1

**Tableau 11. Valeurs moyennes des rugosités des différentes couches sur des surfaces planes d'aluminium oxydé.**

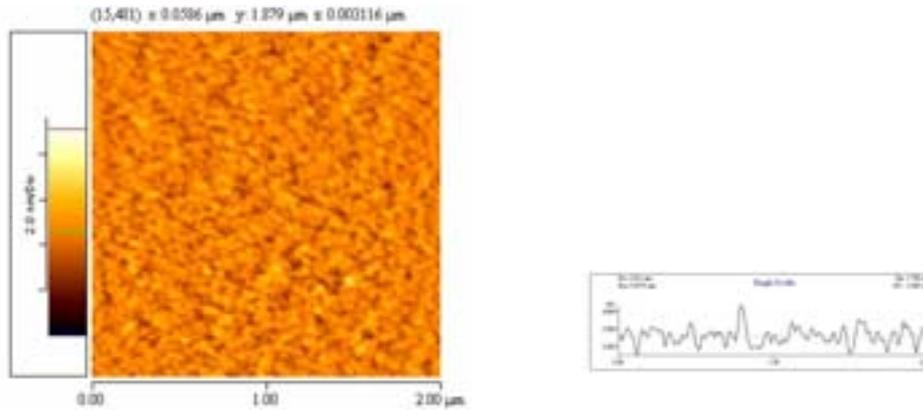
Ces résultats montrent une diminution des valeurs des rugosités moyennes des surfaces greffées, valeurs qui demeurent relativement élevées. Les défauts de la surface d'aluminium ne permettent pas de savoir s'il existe des agrégats sur les couches formées après le dépôt.

#### **2.5.2.2. Étude des surfaces de silicium modifiées par les greffons siliciés**

Les échantillons ont été préparés de la même façon que sur les supports en aluminium.

Nous avons étudié les plaques après dépôt de **4**, **19** et **OTES** (comme nous l'avons vu, le dérivé phosphoré **28** ne s'est pas greffé). Une première série d'échantillons a été préparée à partir de plaques de silicium polies sur une face.

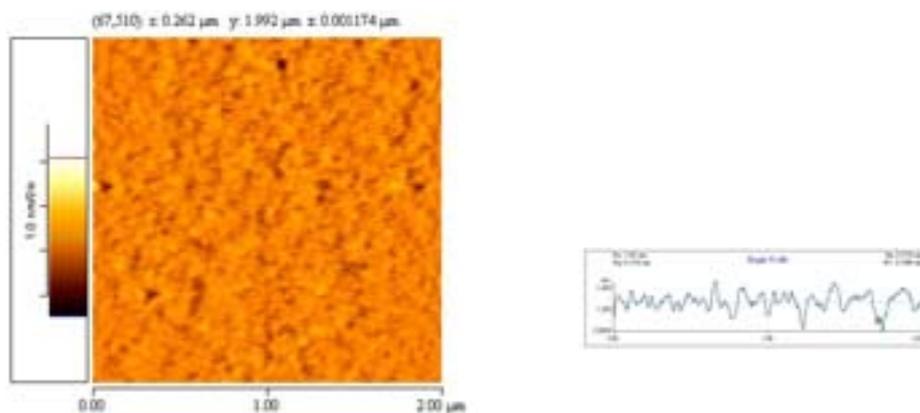
L'image AFM de la surface de silicium (wafer de référence) est présentée dans la Figure 22. Elle montre un support de silicium homogène et plan (rugosité moyenne : 0,45 nm).



**Figure 22. Image en topographie du wafer de silicium poli sur une face plane.**

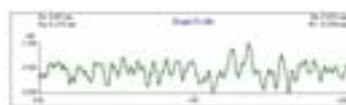
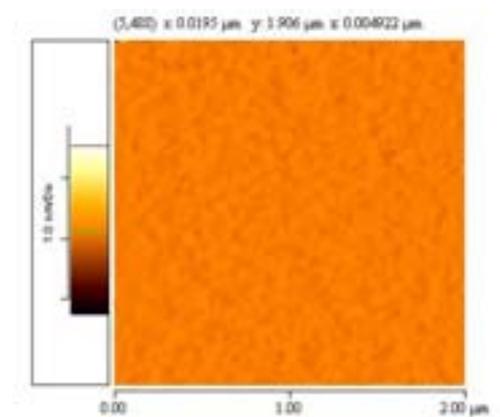
Nous constatons une différence de topographie très marquée des surfaces avant et après le dépôt : les couches obtenues sont homogènes et sans agrégat.

Dans le cas de la plaque modifiée par **19** (solution  $10^{-4}$  M), la couche n'est pas complète, comme le montre l'existence de trous dans la surface (Figure 23).



**Figure 23. Image en topographie de la surface greffée avec le composé 19 ( $C = 10^{-4}$  M).**

Nous avons alors augmenté la concentration de la solution à  $5 \times 10^{-4}$  M. L'image d'AFM présente cette fois une couche bien homogène et complète (Figure 24), dont la rugosité moyenne est de 0,14 nm, valeur plus faible que précédemment (Tableau 12).



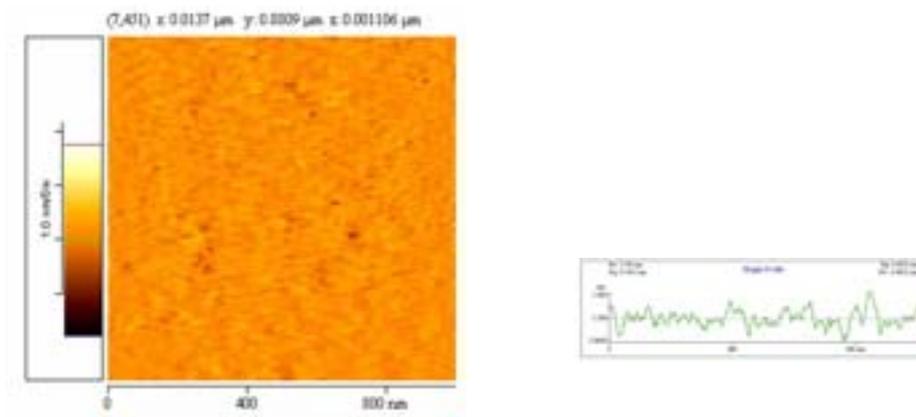
**Figure 24. Image en topographie de la surface greffée avec le composé 19 ( $C = 5 \times 10^{-4}$  M).**

Une rugosité très faible et une valeur de l'angle de contact élevée tendent à montrer qu'il s'agit bien d'une couche monomoléculaire dans laquelle les chaînes hydrocarbonées sont organisées et rendent la surface très hydrophobe (Tableau 12).

	Support Si non greffé	<b>19</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>19</b> ( $5 \times 10^{-4}$ M)	<b>4</b> ( $5 \times 10^{-4}$ M)	<b>OTES</b> ( $5 \times 10^{-4}$ M)
Rugosité moyenne (nm)	0,45	0,16	0,14	0,15	0,15

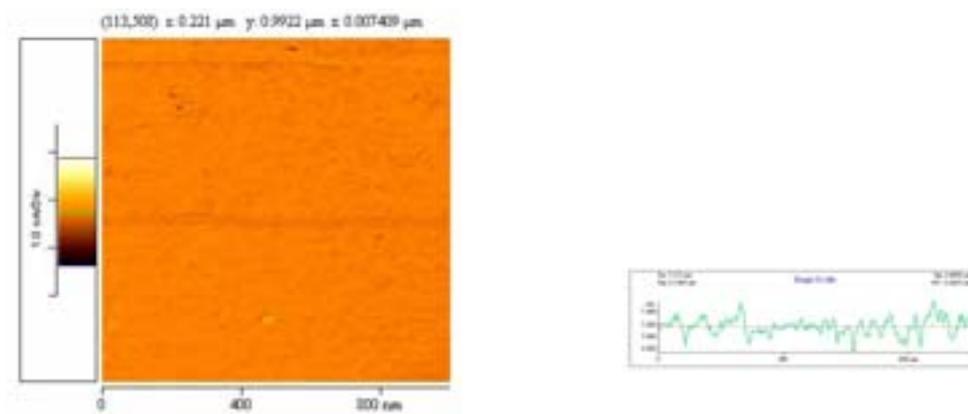
**Tableau 12. Valeurs moyennes des rugosités des différentes couches sur wafer de silicium (une face plane).**

Nous avons ensuite étudié des couches déposées sur supports de silicium polis double face, encore plus plans que les précédents (Figure 25).



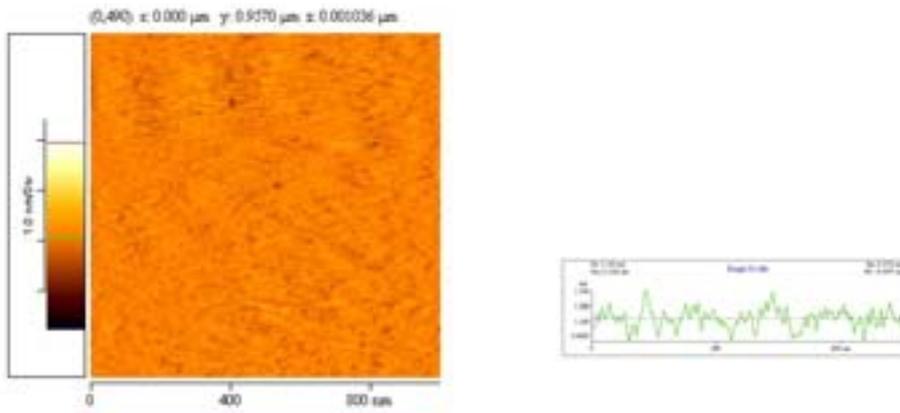
**Figure 25. Image en topographie du wafer silicium poli double face (référence).**

Le greffage de **19**, conduit à une surface extrêmement uniforme (Figure 26).

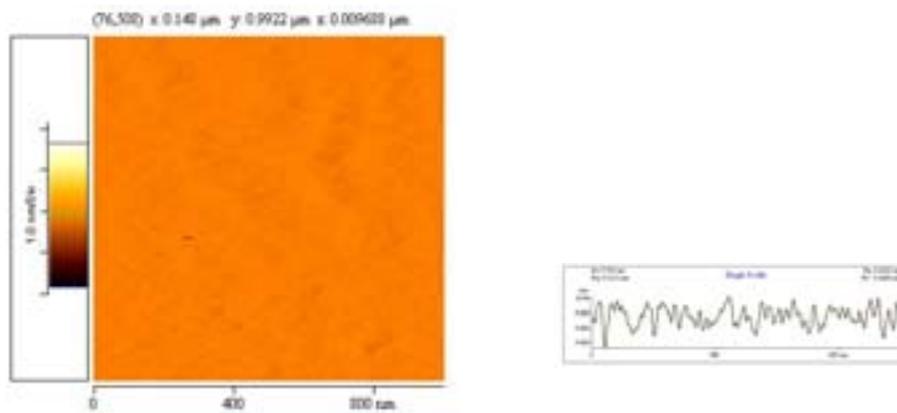


**Figure 26. Image en topographie du wafer de silicium poli double face greffé avec le composé 19.**

Il en est de même pour les surfaces de silicium greffées avec **4** (Figure 27) et **OTES** (Figure 28).



**Figure 27. Image en topographie du wafer de silicium poli double face greffé avec le composé 4.**



**Figure 28. Image en topographie du wafer de silicium poli double face greffé avec le composé OTES.**

Les rugosités moyennes des surfaces sont identiques à celles du support avant le dépôt (Tableau 13).

	Support Si	<b>4</b>	<b>19</b>	<b>OTES</b>
	Non greffé			
Rugosité moyenne (nm)	0,14	0,14	0,13	0,13

**Tableau 13. Rugosités moyennes des couches sur wafer de silicium (deux faces polies) ( $C = 5.10^{-4}$  M).**

*Remarque : il est parfois possible de mesurer l'épaisseur des couches par cette technique, en s'appuyant sur la présence de trous à la surface. Pour notre part, aucun défaut de ce type n'a pu être exploité d'une manière avantageuse.*

### 2.5.2.3. Conclusions des études par AFM

Le greffage par les molécules **4**, **19**, **28** et **OTES** de surfaces planes d'oxyde d'aluminium et de silicium a été étudié par AFM. Les observations corroborent les mesures d'angles de contact et les résultats IR, à savoir la présence de couches greffées uniformes et compactes. Ainsi, les dérivés siliciés à longues chaînes ont été greffés sur les deux types de supports. De son côté, le dérivé phosphoré s'est greffé sur oxyde d'aluminium mais pas sur silicium. Il faut souligner qu'une couche homogène a été obtenue sur support plan d'oxyde d'aluminium avec le dérivé phosphoré **28**, alors que de tels dérivés conduisent plutôt à des agrégats d'alumino-phosphates avec les poudres fines. De plus, les images AFM montrent que l'homogénéité des surfaces modifiées dépend étroitement du support lui-même. Lorsque la rugosité du support est relativement élevée, on observe une diminution significative de cette rugosité en raison de la présence de la couche. Lorsque la rugosité du support devient très faible, comme dans le cas d'un wafer silicium poli double face, les couches obtenues sont de même rugosité que celle du support nu.

### 2.5.3. Ellipsométrie : mesure des épaisseurs des couches

Les techniques de mouillabilité, de spectroscopie IR et d'AFM ont été exploitées de manière convergente pour caractériser la présence de couches homogènes greffées sur des surfaces planes d'oxyde d'aluminium et de silicium. Nous avons ensuite fait appel à l'ellipsométrie pour mesurer les épaisseurs.

Nous avons pris pour l'indice de réfraction la valeur de 1,45, la plus communément utilisée pour ce type de matériau, d'après la bibliographie. Les épaisseurs trouvées par cette méthode sont données dans le Tableau 14 :

	<b>4</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>4</b> ( $5 \times 10^{-4}$ M)	<b>19</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>19</b> ( $5 \times 10^{-4}$ M)	<b>28</b> ( $10^{-4}$ M)	<b>28</b> ( $5 \times 10^{-4}$ M)
Al	2,5		2,6	3,0	2,2	2,5 (agrégats)
Si		2,2	2,3	2,7	Pas de greffage	Pas de greffage

**Tableau 14. Épaisseur moyenne des couches mesurées par ellipsométrie (nm).**

Elles sont en bon accord avec les longueurs des molécules greffées obtenues par modélisation. Elles correspondent bien aux valeurs attendues pour des monocouches. Elles sont un peu plus grandes dans le cas du support aluminium que dans le cas du support de silicium : cela pourrait être une conséquence de la plus grande rugosité de la surface d'oxyde d'aluminium.

Dans le cas de **19**, les valeurs trouvées pour la concentration  $C = 10^{-4}$  M sont plus faibles que pour  $C = 5 \times 10^{-4}$  M. Cela pourrait être dû à une couche incomplète, ayant un indice de réfraction plus faible. Ceci paraît logique puisque nous avons vu par AFM que la couche correspondante présentait des défauts (Figure 23).

#### 2.5.4. Microbalance à quartz

La microbalance à quartz peut être une méthode complémentaire pour mesurer l'épaisseur des couches. Cette méthode implique que les molécules à étudier seront greffées sur ce support, qui devra posséder le même comportement que le wafer de silicium. Ainsi, les molécules **4** et **19** ont été déposées sur un cristal de quartz piézo-électrique selon le protocole expérimental habituel et les mesures ont été effectuées à température ambiante.

En estimant la densité des couches entre 0,9 et 1,2, nous avons trouvé des épaisseurs pour les couches préparées à partir de **4** et **19** respectivement de l'ordre de 2,2-2,9 nm et 2,8-3,5 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées par modélisation et ellipsométrie.

*Remarque : nous n'avons pas pu faire de mesure d'épaisseur avec le dérivé phosphoré 28 : lorsque le cristal de quartz a été trempé dans la solution, une perte de masse continue a été observée. Ce résultat confirme le comportement déjà mentionné du dérivé 28 qui ne se greffe pas sur le wafer de silicium, lequel est recouvert d'une couche d'oxyde.*

## 2.6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que des trialkoxysilanes nouveaux, dérivés de phénols amphiphiles d'origine naturelle, pouvaient se greffer sur des surfaces planes d'oxyde d'aluminium et de silicium, pour conduire à des monocouches organisées.

Ces couches ont été caractérisées au moyen de diverses techniques physiques. Ainsi, les valeurs d'angle de contact avec l'eau des surfaces modifiées sont très élevées, révélant un caractère hydrophobe très marqué lié à un bon recouvrement des surfaces. De plus, un monoester phosphoré dérivé du 3-pentadécylphénol a conduit à un résultat analogue sur une surface plane d'oxyde d'aluminium, alors que les poudres d'oxyde d'aluminium conduisent à des agrégats d'aluminophosphates.

L'étude par spectroscopie IR a confirmé la présence de monocouches. Ainsi, l'abaissement significatif des nombres d'onde  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$  des groupes  $CH_2$  par rapport aux molécules de départ révèle que les chaînes hydrocarbonées forment des structures ordonnées, aussi bien pour les dérivés siliciés que pour le dérivé phosphoré. Cependant, les positions en fréquences relativement hautes suggèrent la présence de nombreuses formes « gauche ». On ne peut donc pas définir une orientation par rapport aux surfaces. Néanmoins, ce résultat n'est pas contradictoire avec un taux de recouvrement élevé ; ainsi, ces défauts sont favorables en vue de certaines applications car ils apportent de la fluidité aux couches et protègent les surfaces irrégulières, comme celles d'aluminium. En effet, les molécules s'adaptent mieux aux rugosités.

Le greffage par les molécules **4**, **19**, **28** et **OTES** sur des surfaces planes d'oxyde d'aluminium et de silicium a été étudié par AFM. Les observations corroborent les mesures d'angles de contact et les résultats IR, montrant que l'homogénéité des surfaces modifiées dépend étroitement du support. Lorsque la rugosité de celui-ci est forte, on observe une diminution de cette rugosité après greffage. Lorsque la rugosité du support est très faible, comme dans le cas d'un wafer silicium poli double face, aucune différence n'apparaît.

L'épaisseur des couches a été déterminée par ellipsométrie et au moyen d'une microbalance à quartz piézo-électrique. Les résultats concordants confirment la présence des monocouches organisées dont l'épaisseur varie entre 2,2 et 3,0 nm.

### 3. ÉTUDES EN DSC DE LA RÉTICULATION D'ÉPOXYSILICONES DÉRIVÉES DU 3-HEPTADÉCYLCATÉCHOL ET DU 3-PENTADÉCYLPHÉNOL EN PRÉSENCE DE POLYAMINES

#### 3.1. Introduction

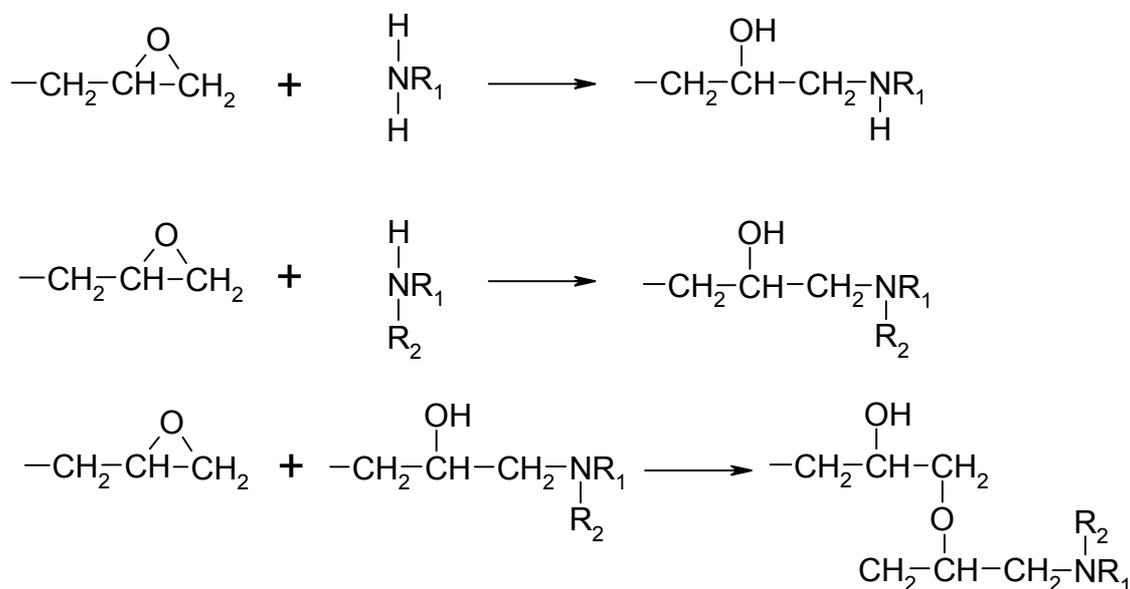
Les polyamines sont très largement utilisées dans les procédés industriels de réticulation des résines époxy. Elles peuvent aussi être employées dans le cas des époxysilicones<sup>291-293</sup>. Ainsi, une étude préliminaire en DSC récemment effectuée au laboratoire avait montré que des époxysilicones possédant des groupes organiques, dérivés de l'eugénol ou du 3-pentadécylphénol et liés aux atomes de silicium, pouvaient se réticuler dans de bonnes conditions en présence de polyamines.

Dans la perspective de préparer de nouveaux matériaux organiques susceptibles de correspondre à nos objectifs, nous avons étudié, dans ce chapitre, la réticulation du polysiloxane **25** (obtenu comme décrit précédemment par hydrosilylation du monoallyléther **21** par le copolymère HMS 301) en présence de diéthylènetriamine et de bis(4-aminophényl)méthane. Parallèlement, nous avons examiné le comportement du polysiloxane **29**, dont la synthèse de la même manière par hydrosilylation des produits de transposition de Claisen de l'allyl(3-pentadécyl)phényléther par le copolymère HMS 301 a été décrite récemment<sup>140</sup> (Schéma 54). Ces deux polysiloxanes se distinguent essentiellement, au plan structural, par la nature du segment qui relie le cycle aromatique à la chaîne polysiloxane.

#### 3.2. Généralités

Les mécanismes de la réticulation des résines époxy par les diamines font intervenir les principales étapes suivantes (Schéma 53).

- attaque et ouverture des cycles époxyde par les fonctions amine primaire,
- attaque et ouverture des cycles par les fonctions amine secondaire formées,
- attaque et ouverture des cycles époxyde par les fonctions alcool formées.



**Schéma 53. Mécanismes de la réticulation des résines époxy par les diamines.**

Diverses méthodes ont été proposées pour étudier les cinétiques de réticulation des résines époxy. Ainsi, l'approche phénoménologique est la plus utile du fait de la complexité chimique de ces systèmes. La spectroscopie infrarouge et la microcalorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont des techniques particulièrement bien appropriées pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs<sup>294-298</sup>. On sait que la réaction des groupes époxyde avec les amines est exothermique et l'on admet généralement que la chaleur dégagée lors de la réticulation est proportionnelle au nombre de groupes consommés. Dès lors, la quantité de chaleur mesurée en DSC est proportionnelle au degré de conversion ( $\alpha$ ) et il devient possible d'obtenir les paramètres cinétiques de réticulation des époxysiloxanes, en mode dynamique et en mode isotherme<sup>299-301</sup>.

### 3.2.1. Mode dynamique

Deux méthodes basées sur l'étude de la variation de la vitesse de chauffage à partir d'un même polymère peuvent être utilisées<sup>302,303</sup> :

#### Méthode de Kissinger

Elle fait appel à l'équation suivante :

$$-\ln(\beta/T_p^2) = \ln(E/R) - \ln(A_n) - (n-1)\ln(1-\alpha_p) + E/RT_p$$

- $\beta$  : vitesse de chauffage
- $E$  : énergie d'activation
- $R$  : constante des gaz parfaits
- $T_p$  : température du pic maximal
- $A$  : constante préexponentielle
- $n$  : ordre de la réaction

En traçant  $-\ln(\beta/T_p^2) = f(1/T_p)$ , on peut obtenir une droite de pente  $E/R$ , d'où l'on déduit  $E$ .

#### Méthode d'Ozawa

L'équation proposée par Ozawa est la suivante :

$$\log\beta = (1/2,303)\ln\beta = -0,4567(E/RT) + (\log(AE/R) - \log F(\alpha) - 2,315)$$

Cette fois, en traçant  $-\ln\beta = f(1/T_p)$ , on peut obtenir une droite de pente  $(2,303) \times (0,4567)E/R$ , d'où l'on déduit  $E$ .

### 3.2.2. Mode isotherme

Le modèle de réaction de  $n^{\text{ième}}$  ordre a déjà été appliqué aux résines époxy pour calculer les paramètres cinétiques (ordre de la réaction et constante de vitesse)<sup>304</sup> :

$$r = d\alpha/dt = k(1 - \alpha)^n$$

- $r$  : vitesse de la réaction
- $\alpha$  : degré de conversion
- $k$  : constante de vitesse de réaction
- $n$  : ordre de réaction

On peut obtenir l'équation suivante :

$$\log r = \log(d\alpha/dt) = \log k + n \log(1-\alpha)$$

En traçant  $\log(d\alpha/dt) = f([\log(1-\alpha)])$ , on obtient une droite de pente  $n$  qui correspond à l'ordre de la réaction.

L'énergie d'activation  $E$  se déduit de la loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{-E/RT}$$

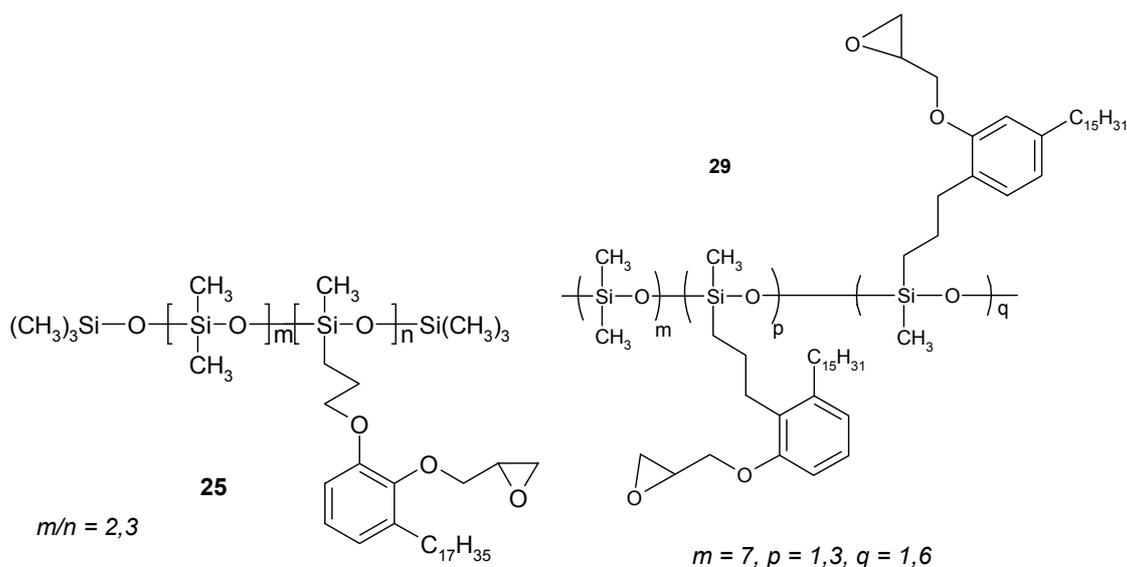
ou

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

Par analogie, en traçant  $\ln k = f(1/T)$ , on obtient une droite de pente  $-E/R$  qui permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction.

### 3.3. Résultats

Nous avons au préalable vérifié que les polysiloxane **25** et **29**, sans agent de réticulation, étaient stables sous gaz inerte jusqu'à des températures supérieures à 200 °C : ils ne donnent aucun signal significatif en DSC (on observe l'amorce d'un changement de ligne de base à partir de 220°C seulement), tandis que l'analyse thermogravimétrique ne montre aucune perte de masse dans cette même zone de température.



**Schéma 54. Copolymères polysiloxanes étudiés en DSC.**

### 3.3.1. Réticulation de **25**

Nous avons utilisé les deux méthodes (dynamique et isotherme). Des expériences préliminaires en utilisant la 4,4'-diaminodiphénylsulfone avaient montré que la réticulation démarrait à une température trop élevée et qu'il n'était pas possible d'effectuer un suivi commode du processus. Nous avons alors choisi comme agents de réticulation des amines plus réactives : la diéthylènetriamine (DET) et le bis(4-aminophényl)méthane (BAPM).

#### 3.3.1.1. *En présence de DET*

##### 3.3.1.1.1. Mode dynamique

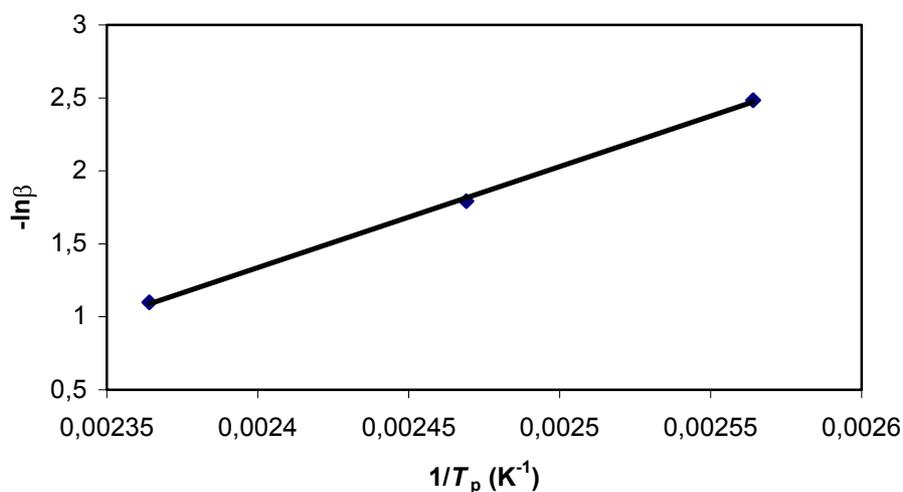
Le processus a d'abord été étudié pour différentes vitesses de montée en température : 5, 10, 15 et 20 °C.min<sup>-1</sup>. Les résultats sont présentés dans le Tableau 15. Ainsi, pour une même concentration en diamine, on observe logiquement que l'augmentation de la vitesse de chauffage entraîne une augmentation de  $T_p$  et, parallèlement, une diminution de  $\Delta H$ . De plus, les temps de réticulation  $T_{\text{rét}}$  diminuent.

$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}.\text{g}^{-1}$ )	$T_{\text{rét}}$ (min)
5	117	60	180	-119	24
10	132	65	169	-100	12,5
20	150	79	200	-91	6

**Tableau 15. Réticulation de 25 en présence de DET (20 %) à différentes vitesses de chauffage.**

- $T_i$  : température au début du pic
- $T_f$  : température à la fin du pic
- $\Delta H$  : enthalpie mesurée en DSC
- $T_{\text{rét}}$  : temps de réticulation

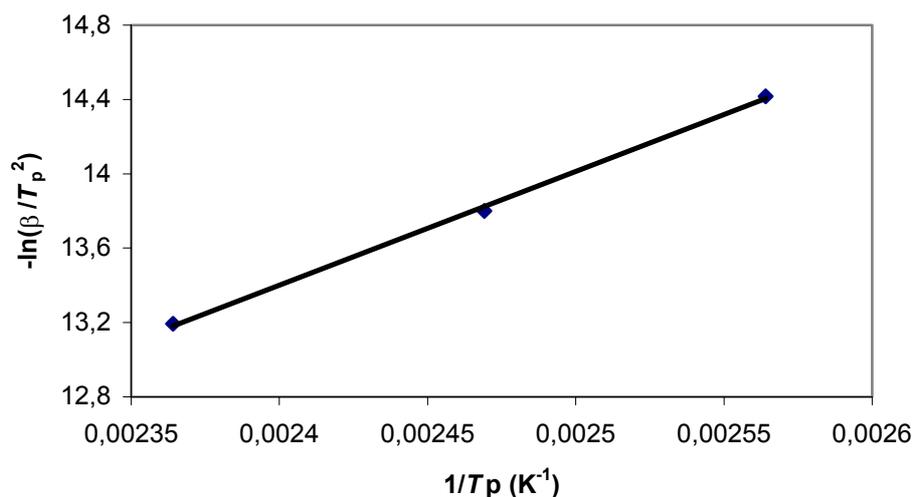
La méthode d'Ozawa conduit à la courbe suivante (Figure 29) :



**Figure 29. Réticulation de 25 en présence de DET (20 %) : courbe  $-\ln\beta = f(1/T_p)$ .**

L'énergie d'activation apparente est alors  $E_{\text{ap}} = 54 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ .

Si on utilise la méthode de Kissinger, on obtient une courbe analogue (Figure 30) :



**Figure 30. Réticulation de 25 en présence de DET (20 %) : courbe  $-\ln(\beta/T_p^2) = f(1/T_p)$ .**

On trouve alors  $E_{ap} = 51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

La réticulation de **25** a ensuite été examinée pour différentes concentrations en amine (5, 10, 15, et 20 %) et une même vitesse de chauffage ( $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ). Les résultats sont présentés dans le Tableau 16 :

% DET	$T_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_i$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$T_{\text{rét}}$ (min)
5	143	70	239	-125	17
10	138	69	238	-129	17
15	133	67	207	-136	15
20	132	65	169	-100	12,5

**Tableau 16. Réticulation de 25 en présence de différents pourcentages de DET (vitesse de chauffage :  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ).**

Comme prévu, l'augmentation de la concentration en amine entraîne une diminution de  $T_p$  et du temps de réticulation  $T_{ret}$ .

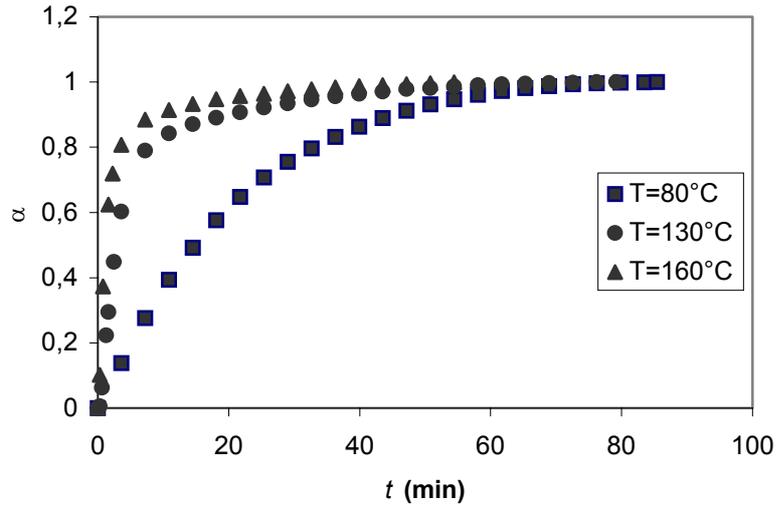
### 3.3.1.1.2. Mode isotherme

Nous avons également étudié la réticulation de **25** en mode isotherme, en présence de DET, aux températures de 80, 130 et 160 °C. Lorsque la température croît de 80 à 160 °C, le temps de réticulation diminue de 90 à 60 min. Les paramètres cinétiques calculés sont donnés dans le Tableau 17.

$T$ (°C)	$n_{ap}$	$k_{ap}$ (s <sup>-1</sup> )
80	1,53	$6,8 \cdot 10^{-2}$
130	1,58	0,62
160	1,62	1,58

**Tableau 17. Paramètres cinétiques en mode isotherme pour 25.**

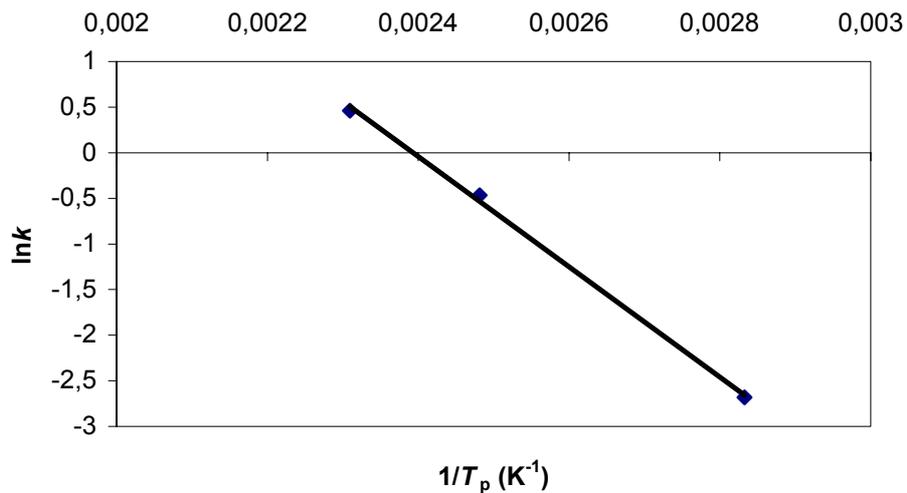
La variation du degré de conversion en fonction du temps, pour différentes températures est présentée à la Figure 31.



**Figure 31. Réticulation de 25 en présence DET (20 %) : degré de conversion en fonction du temps à différentes températures.**

Pour un temps donné, le degré de conversion augmente logiquement avec la température de réticulation.

À partir de la droite d'Arrhenius (Figure 32), on peut calculer l'ordre de réaction apparent et l'énergie d'activation apparente (respectivement  $n_{ap} = 1,6$  et  $E_{ap} = 50,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).



**Figure 32. Droite d'Arrhenius dans le cas 25 réticulé par la DET (20 %).**

### 3.3.1.2. Avec le BAPM

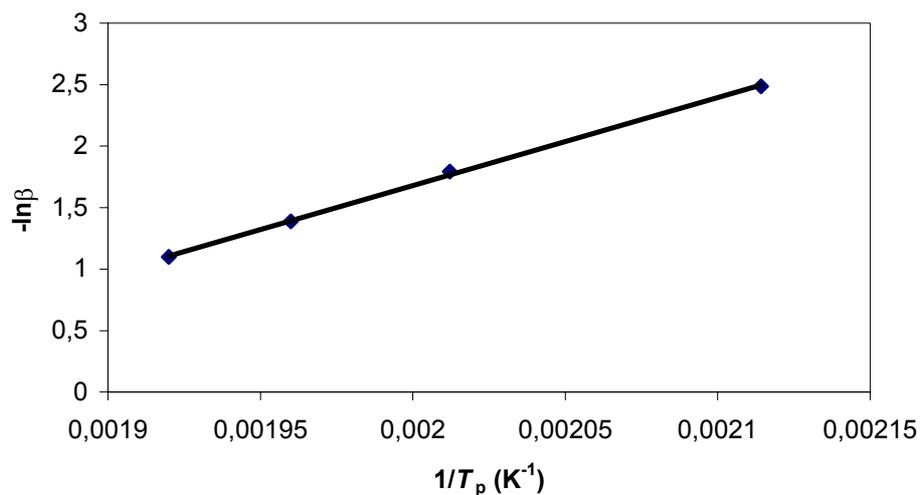
#### 3.3.1.2.1. Mode dynamique

Nous avons étudié la réticulation de **25** en présence de la diamine aromatique BAPM (20 %) pour différentes vitesses de chauffage. Les résultats montrent que cet agent de réticulation est moins réactif que la DET (Tableau 18). En effet, les maxima des pics sont décalés vers les hautes températures et les enthalpies mesurées sont plus faibles.

$\beta$ (°C.min <sup>-1</sup> )	$T_p$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_{\text{rét}}$ (min)
5	200	125	299	-93	35
10	224	132	324	-77	19
15	237	160	325	-70	11
20	248	149	345	-72	10

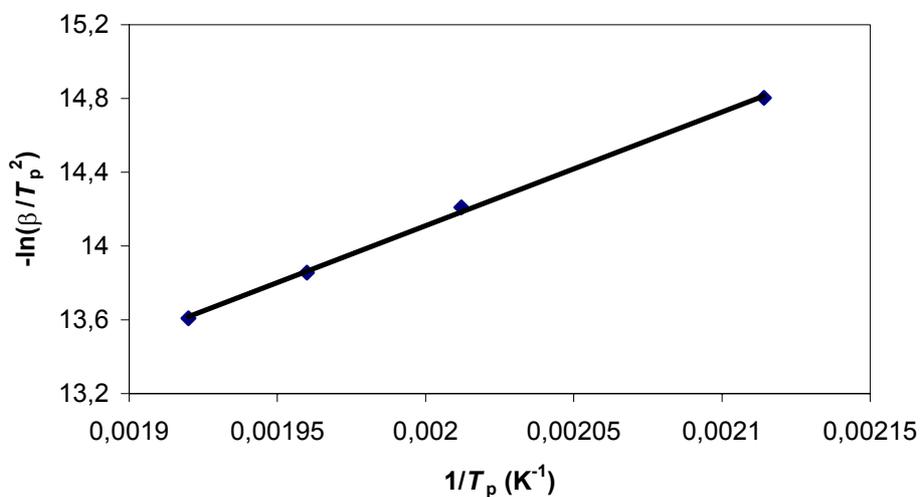
**Tableau 18. Réticulation de 25 en présence de BAPM (20 %) à différentes vitesses de chauffage.**

La méthode d'Ozawa permet d'obtenir la courbe suivante (Figure 33), à partir de laquelle on déduit l'énergie d'activation  $E_{\text{ap}} = 56,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



**Figure 33.** Réticulation de 25 en présence de BAPM (20 %) : courbe  $-\ln \beta = f(1/T_p)$ .

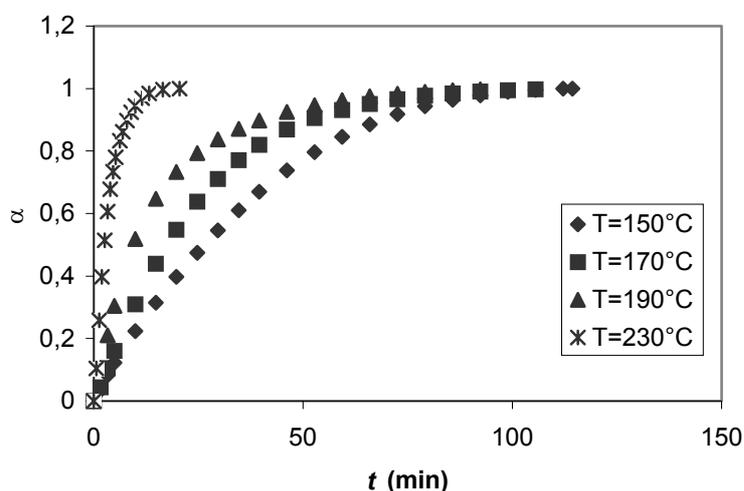
De même, la méthode de Kissinger a conduit à la courbe de la Figure 34, nous avons alors trouvé  $E_{ap} = 52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



**Figure 34.** Réticulation de 25 en présence de BAPM (20 %) : courbe  $-\ln(\beta/T_p^2) = f(1/T_p)$ .

### 3.3.1.2.2. Mode isotherme

En présence de BAPM (20 %), nous avons étudié la réticulation de **25** aux températures de 150, 170, 190 et 230 °C. Les courbes montrant la variation du degré de conversion lors de la réticulation de **25** à différentes températures sont présentées sur la Figure 35 :



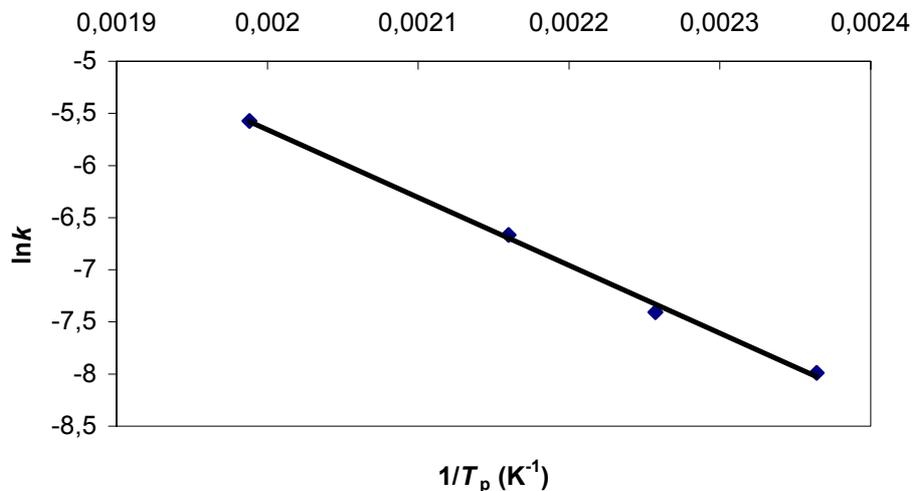
**Figure 35. Réticulation de 25 en présence de BAPM (20 %) à différentes températures : degré de conversion en fonction du temps.**

Les paramètres cinétiques calculés sont donnés dans le Tableau 19. L'ordre apparent de la réaction est égal à 1,5.

$T$ (°C)	$n_{ap}$	$k_{ap}$ (s <sup>-1</sup> )
150	1,49	$3,4 \cdot 10^{-4}$
170	1,5	$6,1 \cdot 10^{-4}$
190	1,54	$1,3 \cdot 10^{-3}$
230	1,6	$3,8 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 19. Réticulation de 25 en présence de BAPM (20 %) : paramètres cinétiques.**

La droite d'Arrhenius est présentée sur la Figure 36.



**Figure 36. Courbe  $\ln k = f(1/T)$  de **25** réticulé par la BAPM.**

L'énergie d'activation apparente est  $E_{ap} = 54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### 3.3.2. Réticulation de **29**

Des expériences préliminaires en présence de différentes diamines aromatiques avaient révélé que les températures maximales des pics de DSC étaient plus élevées qu'avec le copolymère **25**, pouvant atteindre 250 °C ou plus. Nous avons alors examiné la réticulation du polysiloxane **29** en présence d'une amine plus réactive (la DET).

#### 3.3.2.1. *Mode dynamique*

L'étude a été menée comme précédemment, à différentes vitesses de chauffage : 5, 10, 15 et 20 °C.min<sup>-1</sup>. De même, différentes concentrations en amine ont été utilisées : 2,5 ; 5 et 15 %. (vitesse de chauffage : 5 °C.min<sup>-1</sup>). Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants.

$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}.\text{g}^{-1}$ )	$T_{\text{rét}}$ (min)
5	121,9	89,7	184,0	-191	18,8
10	136,7	100,6	186,5	-167	8,5
15	154,6	103,2	217,0	-168	7,6
20	159,4	110,6	219,5	-151	5,4

**Tableau 20. Réticulation de 29 en présence de DET (10 %) à différentes vitesses de chauffage.**

On remarque notamment que les enthalpies mesurées ici sont nettement plus élevées que dans le cas de **25** (voir Tableau 15). Dans une moindre mesure, les valeurs de  $T_p$  sont aussi plus fortes.

DET (%)	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}.\text{g}^{-1}$ )	$T_{\text{rét}}$ (min)
2,5	159	94,6	227,4	-125	26,6
5	134	93	185	-144	18,4
15	113,2	80,3	200	-148	23,9

**Tableau 21. Réticulation du copolymère 29 en présence de différents pourcentages de DET (vitesse de chauffage :  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ).**

L'énergie d'activation apparente calculée d'après la méthode d'Ozawa est égale à  $63 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ .

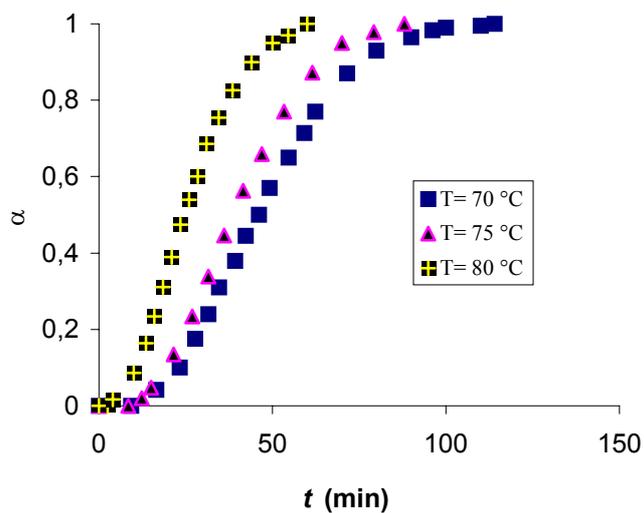
### 3.3.2.2. *Mode isotherme*

Nous avons réalisé la réticulation de **29** à 70, 75 et 80  $^{\circ}\text{C}$ , avec une concentration en DET de 10 %. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 22).

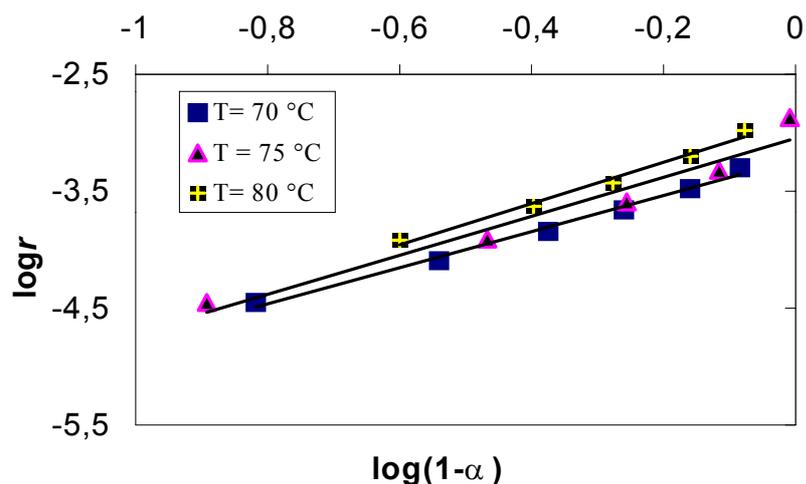
$T(^{\circ}\text{C})$	$T_p$ (min.)	$T_i$ (min)	$T_f$ (min)	$\Delta H(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{\text{rét}}$ (min.)
70	38,8	9,3	123	-50,0	114
75	32,3	8,4	96,5	-48,5	88
80	20,3	2,5	62,5	-46,5	60

**Tableau 22. Réticulation du copolymère 29 à différentes températures en présence de DET (10 %).**

La variation du degré de conversion en fonction de la température est présentée dans la figure suivante (Figure 37).



**Figure 37. Copolymère 29 : degré de conversion en fonction du temps en présence de DET (10 %) pour différentes températures de réticulation.**



**Figure 38. Courbes  $\log r = f[\log(1-\alpha)]$  dans le cas du copolymère 16 réticulé par la DET.**

En traçant la courbe  $\log r = f[\log(1-\alpha)]$  (Figure 38) on peut déterminer l'ordre de réaction apparent qui est égal à 1,6. L'énergie d'activation apparente est  $68,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Figure 39).

$T$ (°C)	$n_{\text{ap}}$	$k_{\text{ap}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
70	1,54	$5,9 \cdot 10^{-4}$
75	1,67	$8,9 \cdot 10^{-4}$
80	1,72	$1,18 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 23. Paramètres cinétiques calculés pour le copolymère 29.**

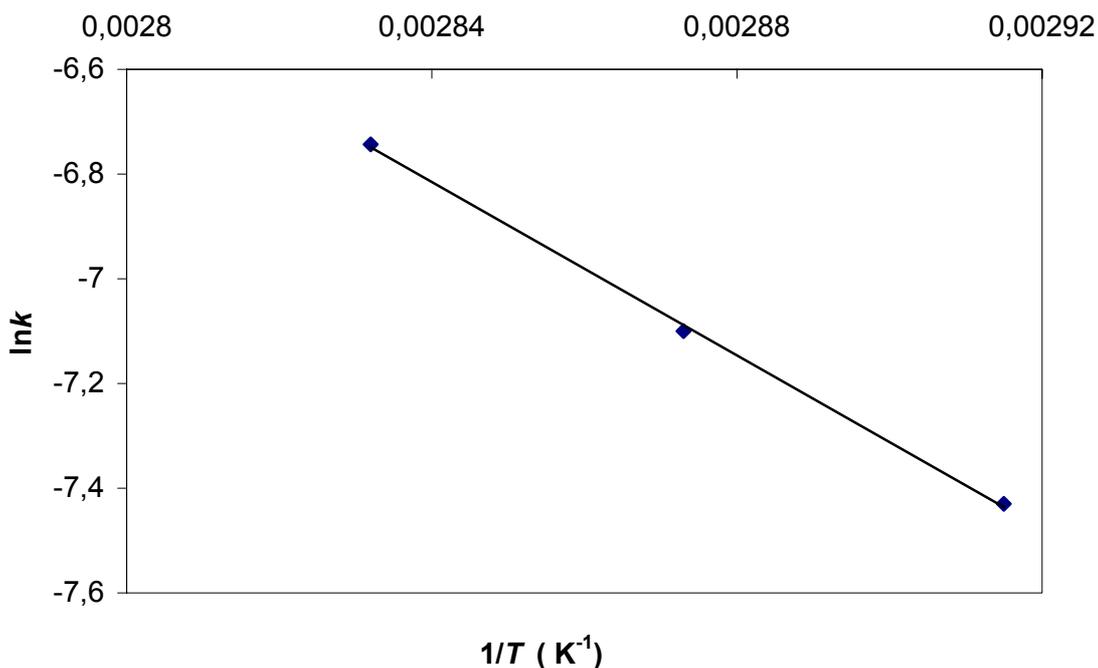


Figure 39. Courbe  $\ln k = f(1/T)$  du copolymère 29 réticulé par la DET.

### 3.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié en DSC le comportement de copolymères polysiloxanes portant des groupes dérivés du 3-pentadécylphénol et du 3-heptadécylcatéchol substitués par des fonctions glycidyle, en présence d'amines (DET et BAPM). Ainsi, il a été montré que le polysiloxane **25** pouvait être réticulé dans de bonnes conditions par chauffage en présence de DET ou de BAPM.

Dans le cas de la DET, le calcul des paramètres cinétiques de réticulation en mode dynamique selon les méthodes d'Ozawa et de Kissinger conduit à des résultats très proches : les valeurs obtenues pour les énergies d'activation apparentes  $E_{ap}$  sont  $54 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $51 \text{ kJ.mol}^{-1}$  respectivement. En mode isotherme, on trouve une énergie d'activation apparente légèrement plus faible ( $E_{ap} = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), ce qui est souvent observé pour les résines époxy.

Dans le cas de la BAPM, il est nécessaire de chauffer à des températures plus élevées : les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur que dans le cas de la DET, mais les quantités de chaleur dégagées sont plus faibles.

De même, les paramètres cinétiques de la réticulation du copolymère **29** en présence de DET ont été calculés. Les valeurs d'énergies d'activation apparentes obtenues sont légèrement plus élevées. Cette différence pourrait être due à la différence structurale entre les deux copolymères et un encombrement stérique différent. En effet, le bras espaceur qui relie le noyau aromatique portant les fonctions époxyde est plus long dans le cas de **25**.

## **4. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ANTICORROSION DES NOUVEAUX AGENTS DE COUPLAGE : MESURES DE SPECTROMÉTRIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE**

### **4.1. Introduction**

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit la synthèse de nouveaux agents de couplage utiles dans la préparation de monocouches orientées de type SAMs, donnant un bon recouvrement des surfaces d'aluminium.

Dans ce chapitre, nous décrivons une étude préliminaire sur le comportement de couches de protection contre la corrosion utilisant ces dérivés. En effet, les alcoxy-silanes sont connus depuis très longtemps pour leurs excellentes propriétés d'adhésion sur l'aluminium et sont couramment utilisés comme promoteurs d'adhérence dans de nombreux matériaux<sup>305</sup>. Les travaux récents ont décrit l'effet de certains alcoxy-silanes commerciaux comme inhibiteurs de corrosion pour différents substrats, dont l'aluminium et ses alliages<sup>306-308</sup>. L'objectif de cette étude était d'examiner l'effet barrière des nouveaux agents de couplage au moyen de mesures d'impédance électrochimique. Ainsi, nous avons utilisé des surfaces planes d'aluminium en tant que support conducteur.

### **4.2. Rappels bibliographiques**

#### **4.2.1. La corrosion**

La corrosion se rencontre dans tous les domaines technologiques : production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants de microélectronique, etc. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent 3 à 4 % du produit national brut<sup>309</sup>. Ce phénomène n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et

d'énergie, il peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement.

Par conséquent, de nouveaux défis se présentent aujourd'hui concernant le développement de technologies de protection plus sûres, non nuisibles à l'environnement et économiquement acceptables.

#### **4.2.1.1. Définition**

La corrosion correspond aux réactions interfaciales irréversibles d'un matériau avec son environnement, entraînant une consommation du matériau, ou la dissolution d'une composante de l'environnement dans le matériau<sup>310</sup>.

#### **4.2.1.2. Vue d'ensemble des phénomènes :**

On estime que la corrosion détruit chaque année un quart de la production mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes ou encore  $5 \text{ t.s}^{-1}$ . Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier. Elle affecte quasiment tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille,
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniac,
- oxydation d'un contact électrique en cuivre,
- fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance,
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline, etc.

#### **4.2.1.3. Corrosion des métaux**

Thermodynamiquement, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électro-

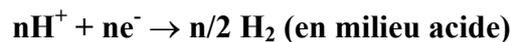
chimique, etc.), ils peuvent remplir leurs fonctions pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique.

Dans le cas des métaux, les phénomènes liés à la corrosion sont de types chimique (dissolution) et physique (érosion). En milieu aqueux, les métaux se corrodent de manière chimique selon des réactions d'oxydo-réduction. Ces réactions se composent de deux réactions partielles, l'une anodique et l'autre cathodique. Il est important de remarquer que la réaction de corrosion ne peut avoir lieu que si et seulement si les deux réactions partielles sont établies :

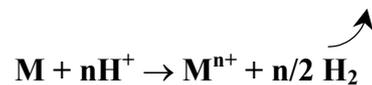
a) Oxydation du métal (réaction partielle anodique).



b) Réduction (réaction partielle cathodique).



La combinaison des réactions ci-dessus donne la réaction globale se déroulant à l'interface et conduisant à la dégradation du métal, par exemple en milieu acide :



Les réactions partielles mettent en évidence les échanges électroniques responsables des réactions de corrosion. Ces réactions déterminantes sont couplées à d'autres processus élémentaires, tels que les phénomènes de diffusion et d'adsorption. Les réactions de transfert électronique sont généralement rapides, comparativement aux autres processus.

Les mesures du courant de corrosion induit lors de la réaction de transfert de charge permettent de déterminer la vitesse de corrosion du substrat en utilisant la relation de Faraday reliant le courant de corrosion  $I$  à la vitesse de dégradation du substrat métallique.

$$\mathbf{I = nF \partial n_i / \partial t}$$

$n$  = nombre d'électrons échangés ;  $F$  = constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ) ;  $\partial n_i / \partial t$  = vitesse de réaction (en moles par secondes).

Ainsi, pour ralentir la corrosion d'un substrat métallique, on peut utiliser un revêtement organique dont les principaux effets sont de ralentir les phénomènes de diffusion et d'introduire une résistance électrique du fait de son caractère isolant, pour diminuer les courants de corrosion et, par là même, la vitesse de corrosion.

#### 4.2.2. Effet barrière

Un revêtement déposé sur un substrat métallique joue un rôle de barrière en ralentissant la diffusion des espèces agressives ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...) vers l'interface métallique où se déroulent les processus de corrosion. De ce fait, l'amélioration des propriétés barrière d'une peinture reste une préoccupation importante. Les propriétés barrière dépendent de paramètres intrinsèques aux revêtements, comme la nature du polymère (composition chimique, degré de réticulation, température de transition vitreuse). Ces caractéristiques intrinsèques régissent la diffusion des espèces agressives dans le revêtement. D'autre part, des paramètres extrinsèques, liés à la morphologie et à la structure du dépôt (nombre de pores, de défauts, épaisseur du revêtement), influencent également les propriétés barrière des peintures. Par exemple la nature chimique du liant conditionne leur aptitude à absorber des diffusants polaires comme les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et les molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Les liants polaires présentent de très bonnes propriétés barrière vis-à-vis des gaz, contrairement aux liants non polaires. Par contre, les liants apolaires présentent de bonnes propriétés barrière vis-à-vis de l'eau, contrairement aux liants polaires très hydrophiles. Pour optimiser les propriétés barrière, il est nécessaire de trouver un compromis entre la diffusion des gaz et des fluides.

La densité de réticulation des réseaux polymère est aussi un facteur influençant la diffusion<sup>311</sup>. Par exemple, un réseau époxy sous-réticulé contient fatalement un nombre plus ou moins important de groupements réactifs libres, souvent polaires, qui augmentent sa sensibilité à l'eau. Dans un tel réseau la diffusion est importante<sup>312</sup>, tandis qu'un réseau sur-réticulé présente une plus grande résistance ionique et la diffusion y est ralentie<sup>313</sup>.

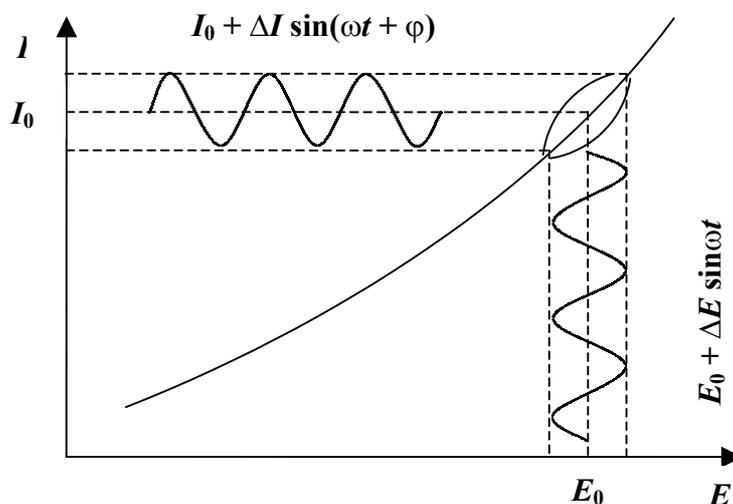
#### 4.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La SIE est une technique électrochimique couramment utilisée depuis une vingtaine d'années pour caractériser la tenue à la corrosion de nombreux systèmes (métaux nus, revêtements

organiques et inorganiques, action des inhibiteurs,...). Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude des systèmes très isolants de type revêtements organiques (peintures) ou inorganiques (couches d'anodisation...).

Le principe de la SIE consiste à enregistrer la réponse en courant  $I^*$  (ou en tension  $E^*$ ) d'un système soumis à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en tension  $E^*$  (ou en courant  $I^*$ ) à fréquence variable<sup>314</sup>. Les mesures de SIE peuvent être réalisées au potentiel de corrosion, mais aussi dans les domaines anodique ou cathodique. Les mesures au potentiel de corrosion, conjuguées à l'utilisation d'une faible amplitude, sont non-destructives. Par là même, elles permettent de réaliser un suivi en continu de la dégradation des systèmes au cours du temps.

Contrairement aux méthodes stationnaires (chronopotentiométrie, voltampérométrie) qui livrent une réponse globale du système, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet de différencier les divers processus se déroulant à l'interface métal/électrolyte. Dans le domaine des hautes fréquences on peut distinguer les phénomènes électrochimiques rapides, comme le transfert de charge, tandis que le domaine des basses fréquences renseigne sur les phénomènes lents, comme la diffusion et l'adsorption. Dans le cas d'un substrat métallique recouvert par un film organique, l'impédance reflète à la fois les réactions électrochimiques se déroulant aux interfaces métal/film/électrolyte et la contribution du film. En effet, la partie haute fréquence (HF) des diagrammes d'impédance est liée aux propriétés de la couche organique et celle à basse fréquence (BF) est attribuée aux réactions de corrosion à l'interface métallique. Une représentation schématique du principe de la mesure est montrée sur le Schéma 55.



**Schéma 55. Principe de la mesure d'impédance par SIE.**

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de la courbe courant-tension. Dans ce qui suit, nous considérons le cas d'une régulation en potentiel. La perturbation est de la forme :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  : pulsation en  $\text{rad.s}^{-1}$  et  $f$  : fréquence en Hz.

Si  $|\Delta E|$ , désignant l'amplitude (indépendante de  $\omega$ ), reste suffisamment petit pour satisfaire les conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est un courant sinusoïdal  $\Delta I$ , superposé au courant stationnaire  $I_0$  et déphasé d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

Il est à noter que  $|\Delta I|$  dépend de  $\omega$  et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation  $\omega$  par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi}$$

Avec  $j^2 = -1$

$\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$ , appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, *i.e.*  $\Delta E(t)$  et  $\Delta I(t)$  respectivement.

$|Z|$  représente le module et  $\varphi$  l'argument de l'impédance.

$Z(\omega)$  peut aussi être exprimé en terme de partie réelle et imaginaire ( $ReZ$  et  $ImZ$  ont pour unité l'ohm):

$$Z(\omega) = ReZ(\omega) + jImZ(\omega).$$

Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique qui est fonction de  $\omega$ .

- les diagrammes de Bode, qui consistent à tracer le logarithme décimal du module de  $Z$  en fonction du logarithme décimal de la fréquence, d'une part, et le déphasage en fonction du logarithme décimal de la fréquence, d'autre part,
- le diagramme de Nyquist : l'impédance peut encore être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes  $x$  et  $y$  sont respectivement  $ReZ$  et  $ImZ$ .

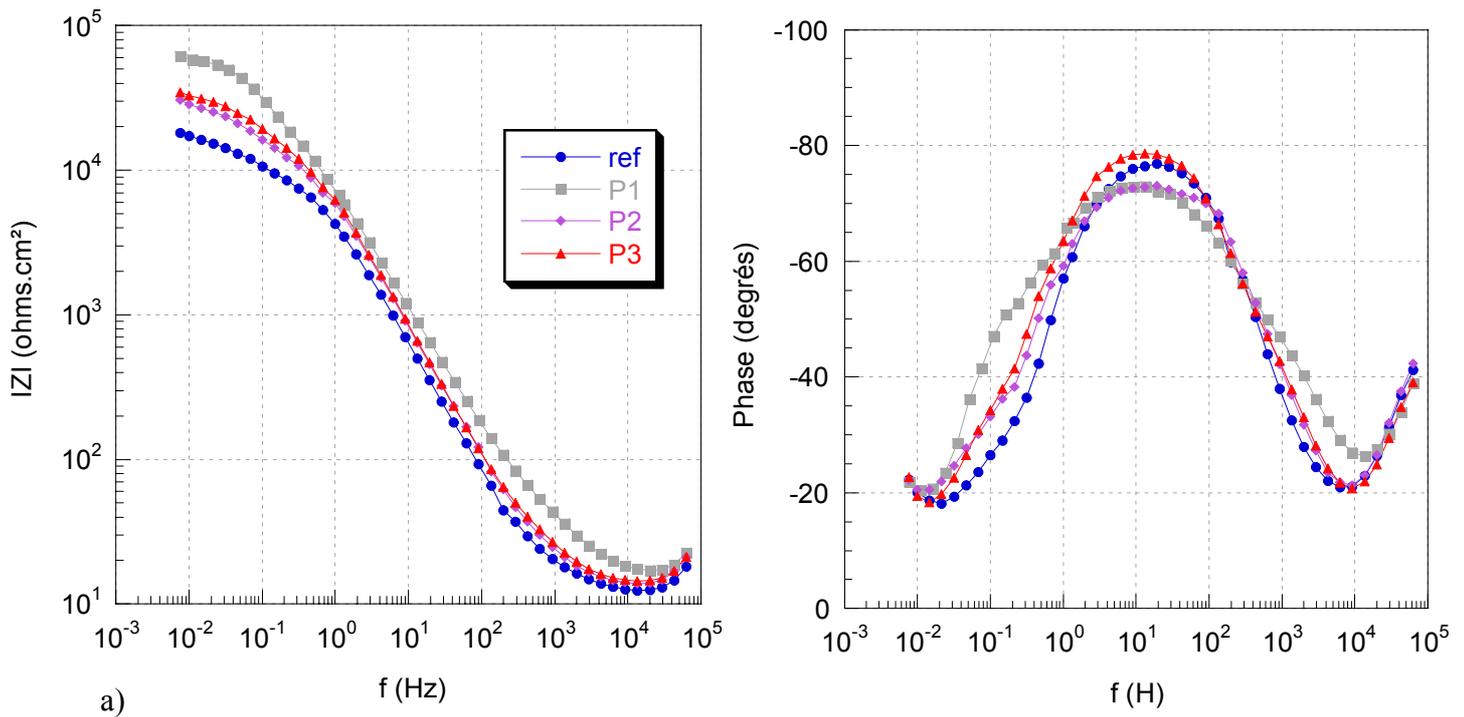
Pour évaluer la résistance à la corrosion des différents systèmes, nous considérons qu'un module élevé de l'impédance avec un plateau bien marqué en HF et une évolution minimale au cours du temps sont représentatifs d'une bonne résistance à la corrosion, alors qu'une modification importante de l'allure du diagramme ne doit pas se produire lorsque le temps d'immersion augmente. Un module peu élevé ou un plateau HF inexistant révèle une dégradation du système.

### 4.3. Résultats

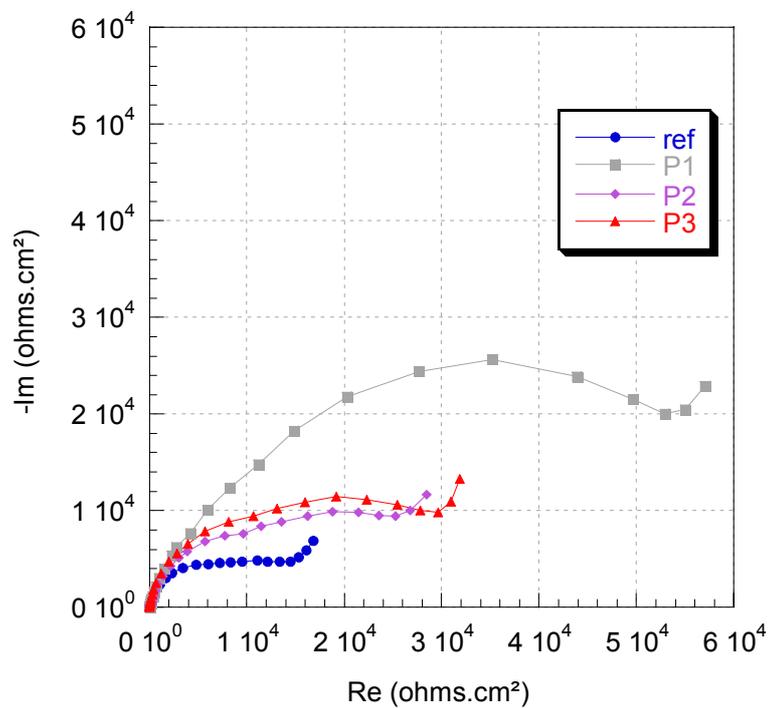
Nous avons examiné l'effet des molécules soit sous forme de monocouches soit en association avec une résine époxy réticulée (sous forme de couche primaire et en masse).

### 4.3.1. Cas des monocouches

Dans une première approche, nous avons testé des monocouches greffées sur des surfaces d'oxyde d'aluminium à partir des molécules **28** (échantillon P1), **4** (échantillon P2) et **19** (échantillon P3) dans une solution électrolytique de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) peu agressive, après 24 h et 3 jours. Les diagrammes d'impédance électrochimique présentent des allures similaires (Figure 40, Figure 41).

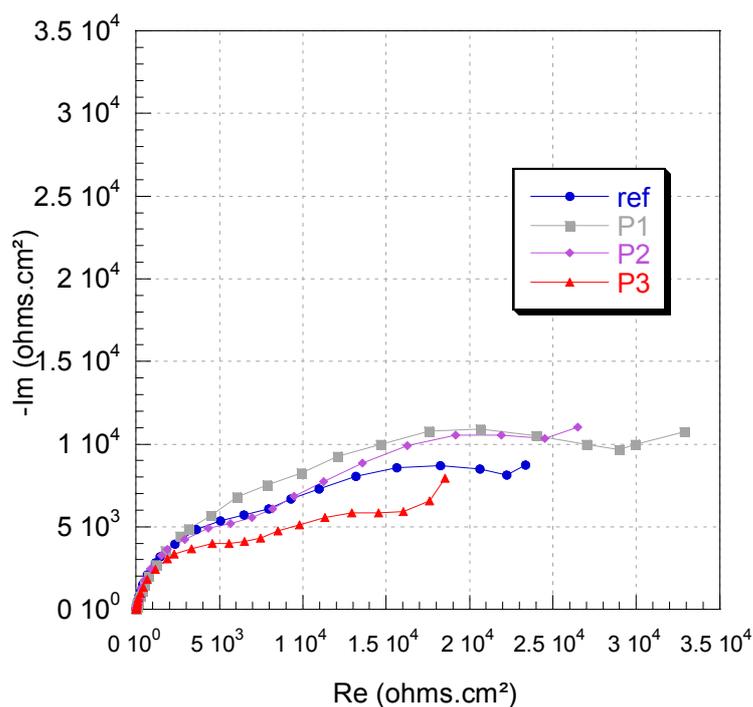
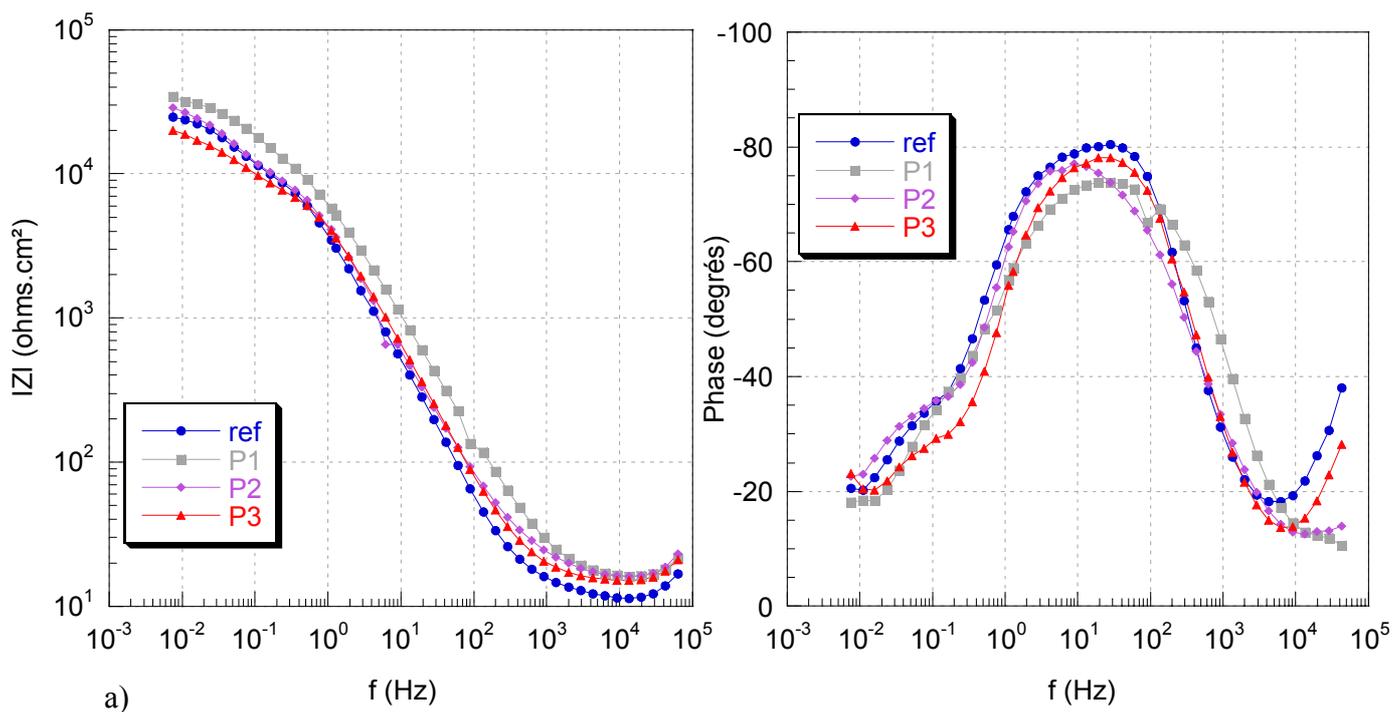


a)



b)

**Figure 40. Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 24 h d'immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M : (a) représentation de Bode ; (b) représentation de Nyquist.**



**Figure 41. Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 3 jours d'immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M : (a) représentation de Bode ; (b) représentation de Nyquist.**

L'essai après 24 heures semble représentatif des couches très minces. Cela permet de comparer les systèmes entre eux et l'on voit que les échantillons siliciés (P2 et P3) sont très proches, tandis que le système phosphoré (P1) présente des valeurs du module d'impédance plus élevées.

Après 3 jours d'immersion, les valeurs de  $|Z|$  ont diminué, comparativement à la référence, indiquant une dégradation du système (Figure 41). Les mesures sont fortement influencées par les produits de corrosion, observables à l'œil nu.

En conclusion, ces essais préliminaires sur les monocouches montrent que les valeurs des modules d'impédance à basse fréquence sont faibles (de l'ordre de quelques dizaines de  $k\Omega$ ), ce qui caractérise une faible protection vis-à-vis de la corrosion. Les surfaces irrégulières et la présence de défauts peuvent expliquer ces résultats. Toutefois, on note que le système P1 préparé avec le monophosphate **28** présente des valeurs de  $|Z|$  plus élevées que les systèmes P2 et P3 à base de dérivés siliciés de structures voisines.

### 4.3.2. Autres systèmes

Afin de tester d'une manière plus significative les propriétés des molécules possédant de longues chaînes, nous nous sommes alors tournés vers l'étude de couches plus épaisses en présence d'une solution aqueuse plus agressive (NaCl 0,1 M). Nous avons choisi les agents de couplage **8+8'**, **22** et **24+24'**. Les systèmes étudiés sont constitués de plaques d'aluminium sur lesquelles ont été appliqués des vernis préparés à partir d'une résine époxy et des agents de couplages à étudier. Ces derniers ont été mis en œuvre, soit sous forme d'une couche primaire très mince, soit par introduction en masse dans la résine en pourcentages compris entre 3 et 7 % (Tableau 24). L'optimisation des conditions de réticulation de la résine par la diamine BAPM (temps, température) a été effectuée en DSC. Les épaisseurs des revêtements sont du même ordre de grandeur et reproductibles : une bonne aptitude à donner des films et une excellente compatibilité ont été observées.

N° d'échantillons	Composition	Épaisseur
T1	Aluminium nu	
T2	Épikote 828 + 27 % de BAPM	53 µm
T3	Épikote 828 + 27 % de BAPM + couche primaire de <b>8+8'</b>	56 µm
T4	Épikote 828 + 27 % de BAPM + 3 % de <b>8+8'</b>	55 µm
T5	Épikote 828 + 27 % de BAPM + 5 % de <b>8+8'</b>	54 µm
T6	Épikote 828 + 27 % de BAPM + 7% de <b>8+8'</b>	58 µm
T7	Épikote 828 + 27 % de BAPM + couche primaire de <b>22</b>	55 µm
T8	Épikote 828 + 27 % de BAPM + 3% de <b>22</b>	56 µm
T9	Épikote 828 + 27 % de BAPM + couche primaire de <b>24+24'</b>	56 µm
T10	Épikote 828 + 27 % de BAPM + 3% de <b>24+24'</b>	54 µm

**Tableau 24. Systèmes appliqués sur plaques d'aluminium.**

#### **4.3.2.1. Évaluation de la reproductibilité**

Un étalonnage préalable de l'appareil de mesure a montré que les résultats obtenus étaient parfaitement reproductibles : ces tests ont été effectués sur les systèmes T3 (Figure 42) et T4 (Figure 43) comportant 2 échantillons chacun. Les diagrammes d'impédance obtenus ont la même allure, ce qui montre une bonne reproductibilité du traitement. Nous considérons donc que l'appareillage n'introduit pas d'erreurs sur les mesures obtenues.

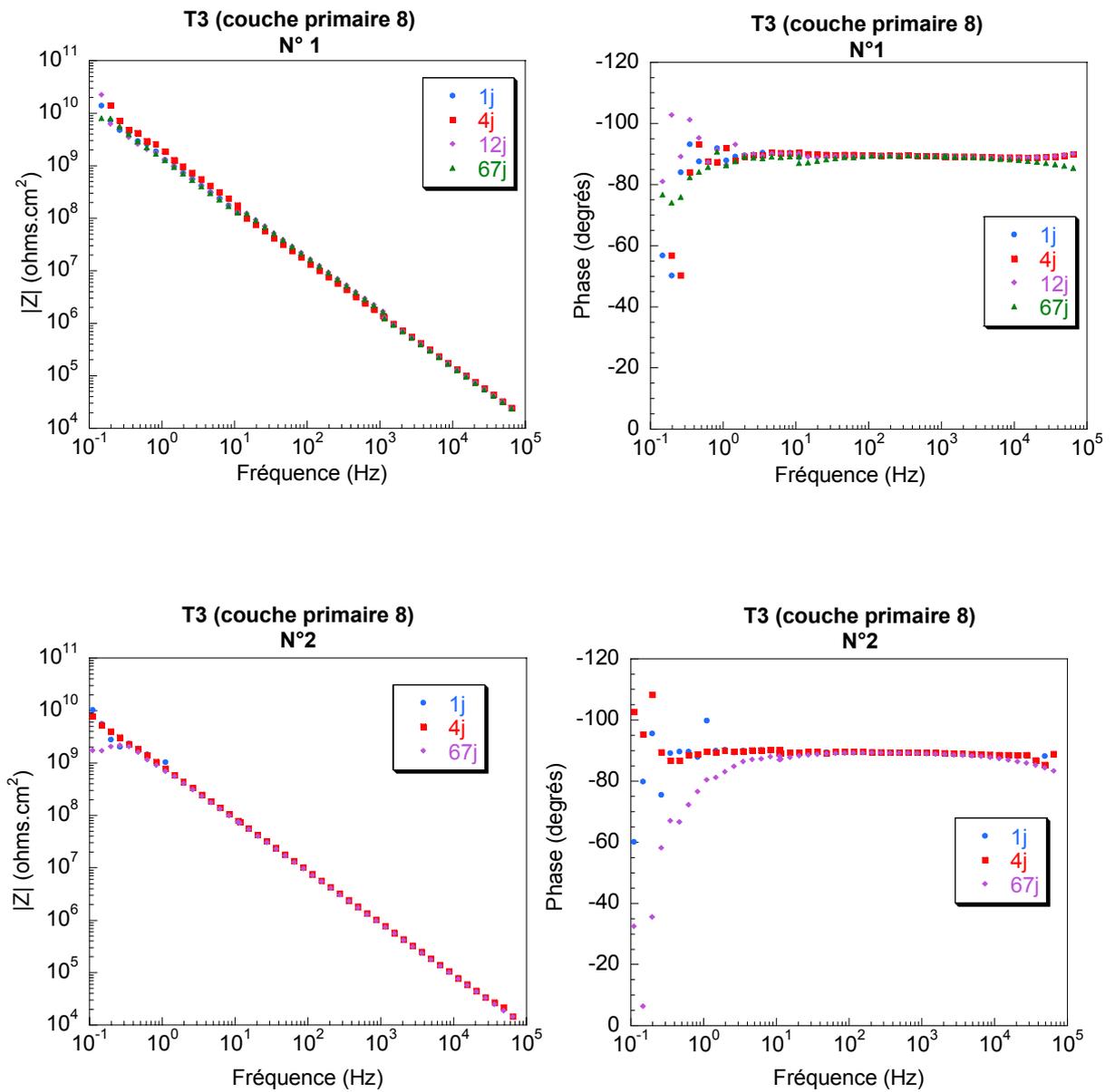
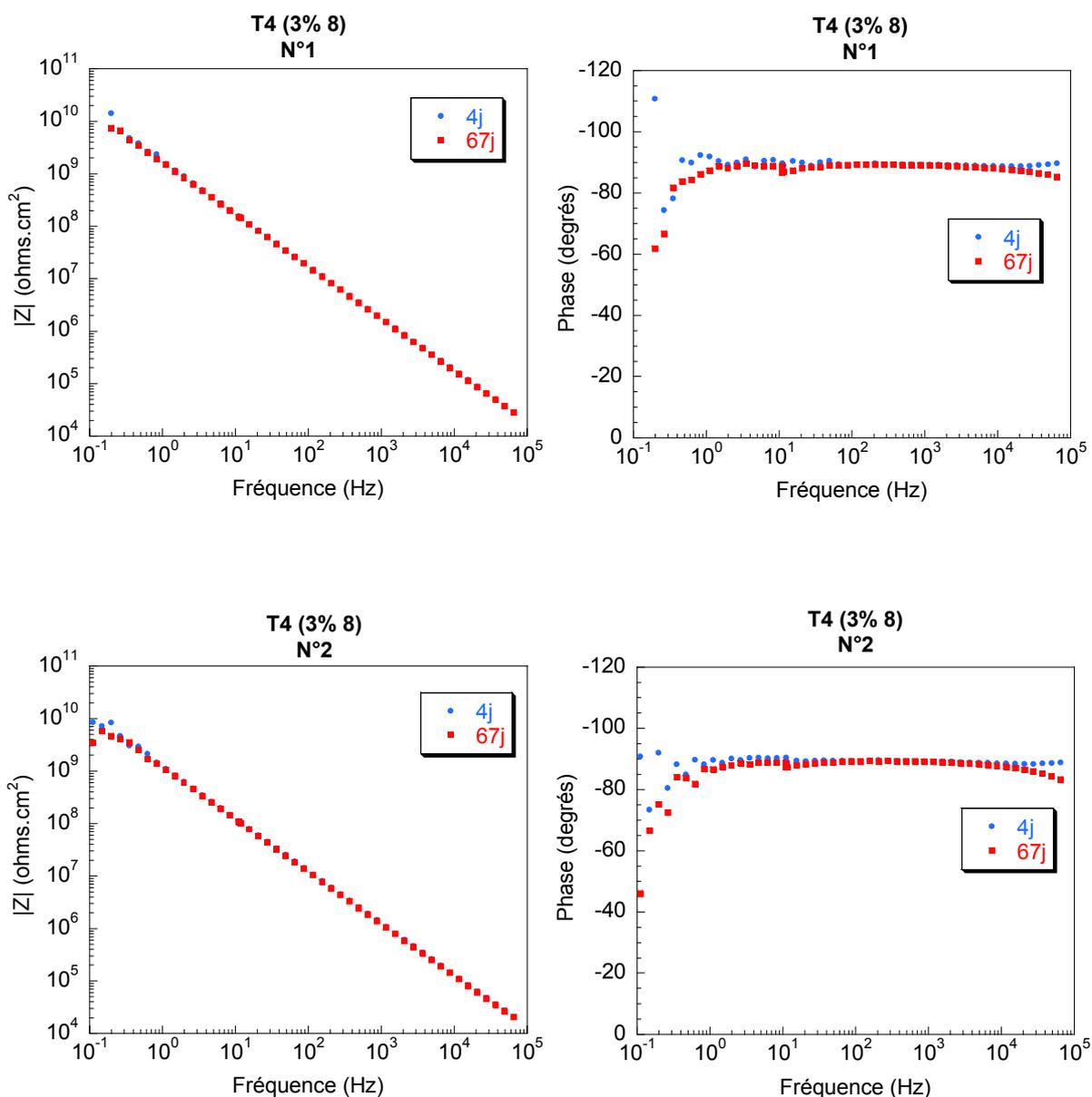


Figure 42. Diagrammes d'impédance au cours de l'immersion de l'échantillon T3 : essais de reproductibilité.



**Figure 43. Diagrammes d'impédance au cours de l'immersion de l'échantillon T4 : essais de reproductibilité.**

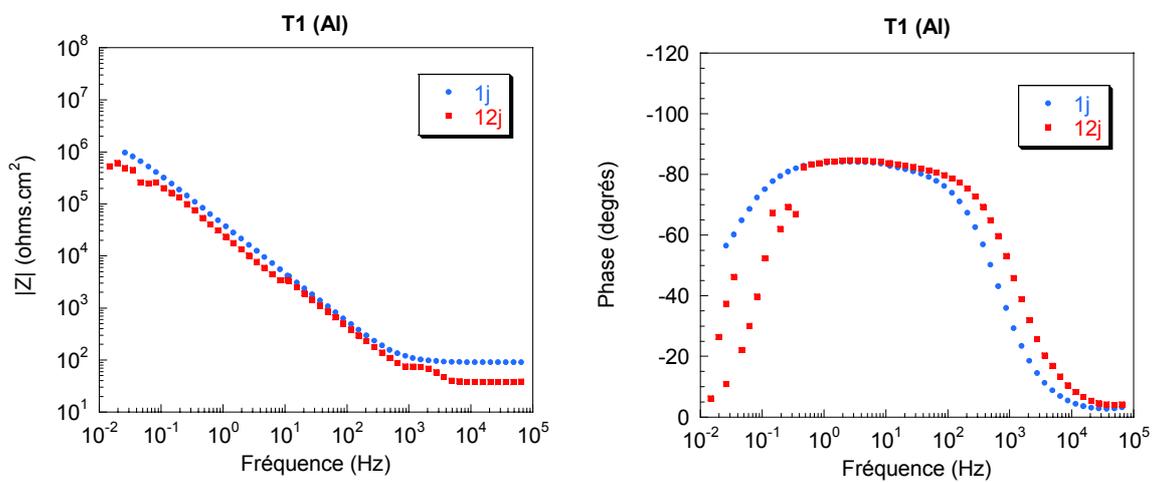
Ainsi, pour les deux systèmes T3 et T4, on observe des modules très élevés de l'impédance (jusqu'à  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), même après plus de deux mois d'immersion dans la solution agressive. En outre, les diagrammes d'impédance n'évoluent pas au cours du temps d'immersion (on obtient les mêmes courbes après 1 jour et après 67 jours). Ce comportement traduit une très bonne protection contre la corrosion des systèmes au cours du temps, que l'agent de couplage soit appliqué sous forme de primaire ou soit introduit en masse dans la couche. Notons que

dans les conditions utilisées on n'observe pas de plateau HF sur les diagrammes, en raison de la forte épaisseur des couches.

#### 4.3.2.2. *Évaluation des systèmes au cours du temps*

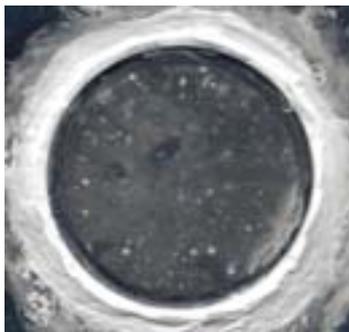
##### 4.3.2.2.1. Échantillon T1 (Al nu) et échantillon de référence T2

Les diagrammes d'impédance montrent la dégradation rapide de la plaque d'aluminium non protégée (échantillon T1) lorsqu'elle est en contact avec l'électrolyte (Figure 44).



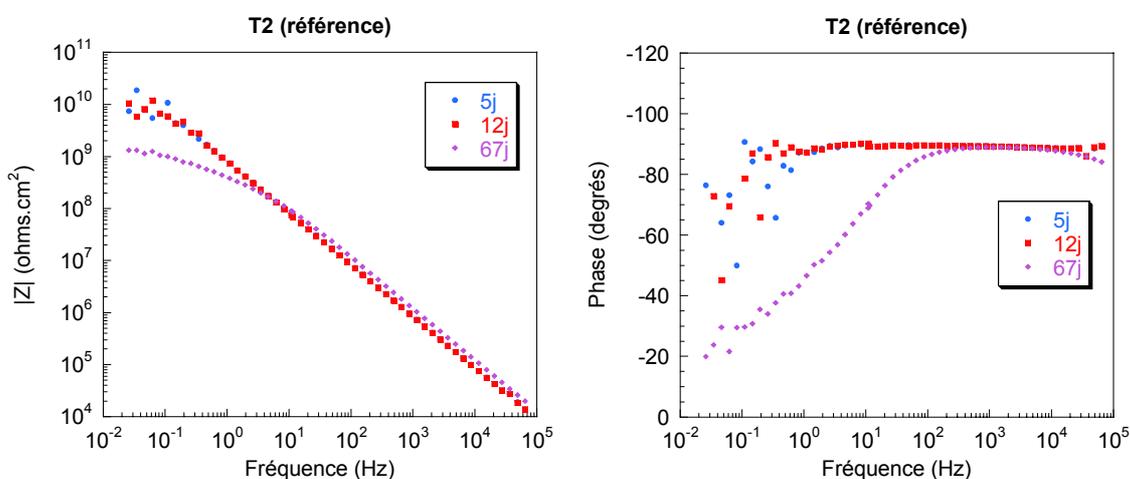
**Figure 44. Diagrammes d'impédance au cours de l'immersion de l'échantillon T1.**

Ce résultat est corroboré par une observation visuelle montrant de nombreux sites d'attaque sur la surface.



**Figure 45. T1 (Al nu) après immersion dans une solution agressive (NaCl 0,1 M ; 12 jours).**

L'échantillon T2 (Épikote 828 réticulée dans les mêmes conditions mais sans agent de couplage) est considéré comme échantillon de référence pour comparer les différents systèmes contenant les agents de couplage. Les diagrammes d'impédance sont présentés à la figure suivante (Figure 46).

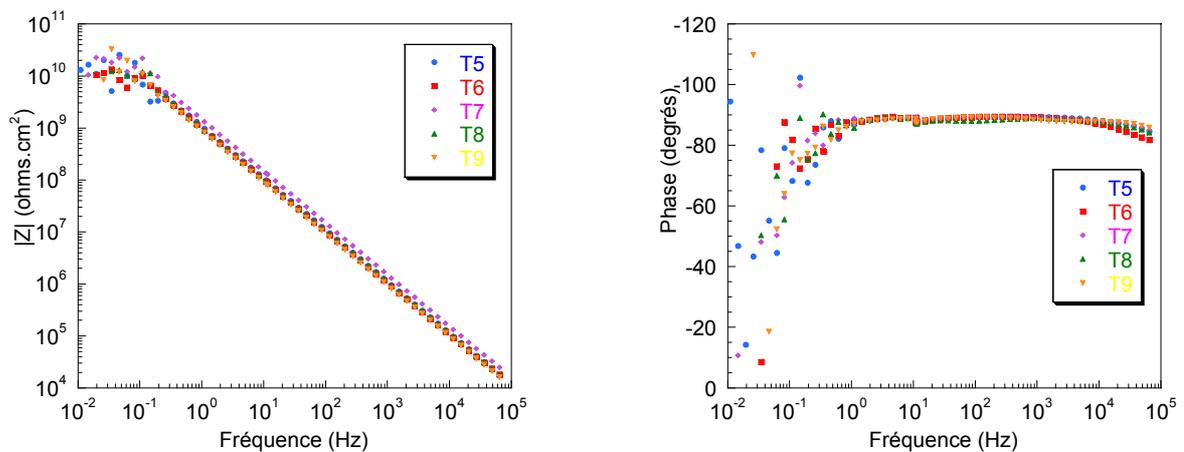


**Figure 46. Diagrammes d'impédance au cours de l'immersion de l'échantillon T2.**

On observe une chute du module de l'impédance après 67 jours d'immersion dans la solution saline. Les espèces agressives traversent donc le revêtement époxy et viennent attaquer l'aluminium.

### 4.3.2.3. Échantillons T5, T6, T7, T8, T9

Les diagrammes d'impédance de ces échantillons sont présentés dans la figure suivante (Figure 47). Ils ont la même allure que ceux de T3 et T4, avec des valeurs du module d'impédance de même grandeur. On observe donc une amélioration des propriétés contre la corrosion pour tous ces échantillons (T3, T4, T5–T9) par rapport à T2. Les alcoxysilanes utilisés **8**, **22** et **24** qui peuvent se greffer permettent une meilleure adhérence du revêtement.



**Figure 47. Diagrammes d'impédance après 65 jours d'immersion des échantillons T5, T6, T7, T8 et T9.**

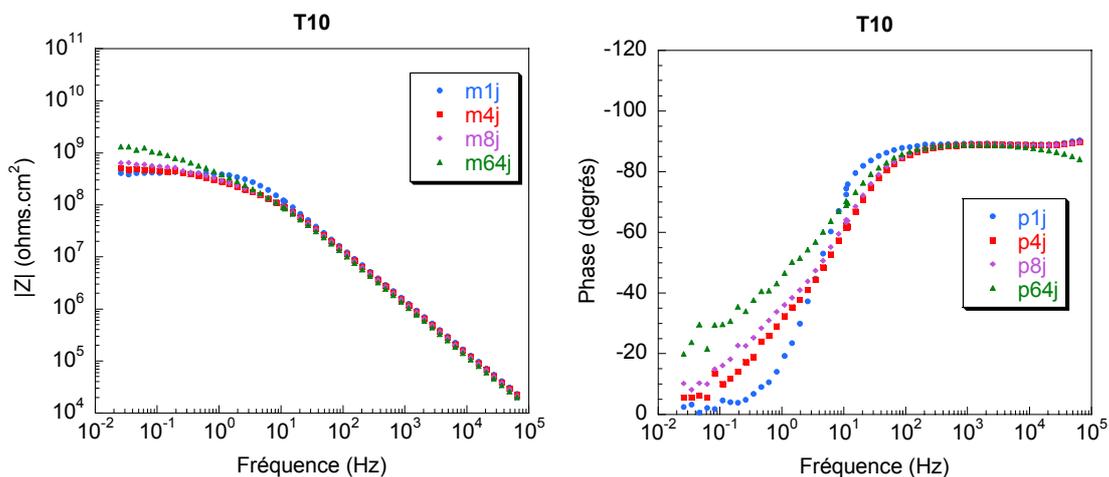
Cet effet peut aussi être attribué aux longues chaînes. Après plus de 2 mois d'immersion, les échantillons T3 à T9 ont des comportements similaires et ne semblent subir aucune corrosion. Ces résultats montrent également que les agents de couplage sont aussi efficaces sous forme de couche primaire qu'en masse. Une observation visuelle de l'échantillon T4 révèle qu'aucune attaque n'a eu lieu après 67 jours (Figure 48).



**Figure 48. Échantillon T4 après immersion dans une solution agressive (NaCl 0,1 M ; 67 jours).**

#### 4.3.2.4. Échantillon T10

Dans ce cas, on observe que les diagrammes d'impédance sont différents : le module d'impédance est plus faible que ceux des autres systèmes lorsque l'échantillon est en contact avec l'électrolyte (Figure 49). Par conséquent, le comportement de l'agent de couplage **24+24'** est différent selon qu'il est appliqué comme primaire (T9) ou introduit en masse (T10).



**Figure 49. Diagrammes d'impédance obtenus au cours de l'immersion de l'échantillon T10.**

De plus, des piqûres, traduisant une légère attaque sont observées au début de l'immersion dans la solution agressive (Figure 50). Elles se stabilisent dans le temps.



**Figure 50. Échantillon T10 au début de l'immersion.**

Cependant, une augmentation du module d'impédance a été remarquée : le système ne se dégrade pas au cours du temps. La valeur de  $|Z|$  reste élevée.

Il y aurait donc une initiation de la corrosion provoquée par les défauts de surface. Mais, comme le film a une très bonne adhérence, la propagation de la corrosion sous le revêtement ne se ferait pas, tandis que les piqûres seraient bouchées par les produits de corrosion au cours du temps (phénomène de colmatage). Ces études devront être poursuivies pour confirmer ces résultats.

#### **4.4. Conclusions**

Les propriétés anticorrosion de couches préparées à partir de nouveaux agents de couplage siliciés possédant des fonctions éther glycidique et dérivés du 3-pentadécylphénol ou du 3-heptadécylcatéchol ont été examinées sur plaques d'aluminium au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces dérivés ont été utilisés en association avec une résine époxy, soit comme couches primaires, soit en masse. De plus, des monocouches ne possédant pas de fonction époxyde ont été testées.

Dans le cas de ces monocouches, un faible effet a été observé seulement, probablement à cause de défauts (dus en partie à la rugosité des surfaces). Par contre, un effet de protection marqué a été observé pour les autres systèmes. Ainsi, aucune attaque par les espèces

agressives n'a été observée après 67 jours d'immersion dans une solution corrosive, alors que la couche à base de résine époxy seule a subi une attaque au bout du même temps. Cependant, l'exemple de l'agent de couplage **24+24'** montre que l'efficacité est meilleure après application sous forme de couche primaire.



## **CONCLUSION GENERALE**



Ce Mémoire décrit l'utilisation de phénols amphiphiles abondants dans la biomasse, issus de la famille *Anacardiaceae*, pour de nouvelles applications comme couches de protection contre la corrosion. Ainsi, le 3-pentadécylphénol et le 3-heptadécylcatéchol, obtenus facilement par hydrogénation du cardanol et du laccol respectivement, ont été choisis comme matières premières.

Dans un premier chapitre, nous avons décrit la synthèse de nouveaux agents de couplage siliciés par hydrosilylation de l'allyl(3-pentadécyl)phényléther par le triéthoxysilane en présence du catalyseur de Karstedt. Cette réaction régiosélective a également été appliquée avec succès aux deux monoallyléthers et au biallyléther correspondants au 3-heptadécylcatéchol.

Parallèlement, nous avons étudié, pour la première fois, la transposition de Claisen des allyléthers dérivés du 3-heptadécylcatéchol. Diverses conditions expérimentales ont été examinées, par voie thermique ou en présence de catalyseurs de type acide. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure de diéthylaluminium comme catalyseur à température ambiante. Ainsi, le monoallyléther en position -2 a conduit sélectivement au produit de transposition en *para* avec un rendement de 86 % après purification. De son côté, le monoallyléther en position -1 du noyau benzénique a conduit au mélange des produits transposés en *ortho* et *para*, en proportions variables selon la méthode, avec des rendements supérieurs à 50 %. Le biallyléther a conduit à un seul produit de double transposition possédant deux groupes allyle fixés en position -5 et -6 respectivement du cycle benzénique, avec un rendement de 52 %. De plus, cet exemple a permis de montrer que la transposition impliquant le groupe allyloxy en -2 était la plus rapide, conduisant sélectivement au produit *para*. À son tour, ce produit intermédiaire a subi sélectivement la transposition du groupe allyle restant (en position -1) en *ortho*. Tous ces dérivés nouveaux ont été caractérisés au moyen de diverses techniques physico-chimiques, notamment en RMN du proton et du carbone par des corrélations 2D HMBC/HMQC, et en spectrométrie de masse.

À l'aide de quelques exemples, nous avons montré que les produits de transposition pouvaient aussi être exploités dans les réactions d'hydrosilylation pour la synthèse de nouveaux agents de couplage siliciés possédant de longues chaînes et des fonctions phénol et/ou époxyde. Parallèlement, nous avons synthétisé un nouveau polysiloxane fonctionnel possédant des

groupes 3-heptadécylcatéchol liés aux atomes de silicium par des segments hydrocarbonés chimiquement stables. L'ensemble de ces résultats confirme que les réactions d'hydrosilylation peuvent être réalisées dans de bonnes conditions tout en préservant d'autres fonctions comme les groupes phénol et époxyde.

De plus, nous avons décrit la synthèse d'un nouvel ester phosphoré dérivé du 3-pentadécylphénol et optimisé la synthèse du monophosphate de (3-pentadécyl)phényle. Comme les phosphonates à longues chaînes, ces dérivés constituent des agents de greffage intéressants pour les surfaces d'oxydes métalliques.

Dans un deuxième chapitre, nous avons montré que les nouveaux trialcoxysilanes dérivés de phénols amphiphiles pouvaient se greffer sur des surfaces planes d'oxyde d'aluminium et de silicium, pour conduire à des monocouches organisées résistantes. Ces couches ont été caractérisées au moyen de diverses techniques physiques. Ainsi, les valeurs d'angle de contact d'une goutte d'eau avec les surfaces modifiées sont très élevées, révélant un caractère hydrophobe très marqué, donc un excellent recouvrement des surfaces. Un résultat analogue a été obtenu par greffage du monophosphate dérivé du 3-pentadécylphénol sur une surface plane d'oxyde d'aluminium. Ce résultat intéressant montre que les phosphates à longues chaînes n'ont pas le même comportement que les poudres qui donnent des agrégats d'aluminophosphates.

L'étude par spectroscopie IR a confirmé la présence de monocouches. En particulier, l'abaissement significatif des nombres d'onde  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$  des groupes  $\text{CH}_2$  par rapport aux molécules de départ révèle que les chaînes hydrocarbonées forment des structures ordonnées, aussi bien pour les dérivés siliciés que pour le dérivé phosphoré. Cependant, les positions en fréquences relativement hautes suggèrent la présence de nombreuses conformations « gauche ». On ne peut donc pas définir une orientation par rapport aux surfaces. Cette observation n'est pas contradictoire avec un taux de recouvrement élevé ; ainsi, ces défauts sont favorables en vue de certaines applications car ils apportent de la fluidité aux couches et protègent les surfaces irrégulières, comme celles d'aluminium, tandis que les molécules s'adaptent mieux aux rugosités.

Les études par AFM ont corroboré les mesures d'angle de contact et les résultats IR, montrant que l'homogénéité des surfaces modifiées dépend étroitement du support. Lorsque la rugosité

est relativement forte, on observe une diminution de cette rugosité après greffage. Lorsque la rugosité du support est très faible, comme dans le cas d'un wafer silicium poli double face, aucune différence n'apparaît.

L'épaisseur des couches a été déterminée d'une manière convergente par ellipsométrie et avec une microbalance à quartz piézo-électrique, conduisant à des épaisseurs variant entre 2,2 et 3,0 nm selon les molécules. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles des modélisations.

Dans un troisième chapitre, nous avons étudié en DSC la réticulation du copolymère polysiloxane portant des groupes dérivés du 3-heptadécylicatéchol substitué par des fonctions glycidyle, en présence de DET ou de BAPM. Le calcul des paramètres cinétiques de réticulation en mode dynamique selon les méthodes d'Ozawa et de Kissinger a conduit à des résultats très proches. Ainsi, dans le cas de la DET, les valeurs des énergies d'activation apparentes  $E_{ap}$  sont  $54 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $51 \text{ kJ.mol}^{-1}$  respectivement. En mode isotherme, on trouve une valeur du même ordre. Dans le cas de la BAPM, les énergies d'activation sont légèrement plus fortes.

Nous avons comparé le comportement de ce copolymère avec un autre copolymère dérivé du 3-pentadécylyphénol, dans le cas d'une réticulation avec la DET. Ce dernier conduit à des valeurs d'énergie d'activation apparente plus élevées, ce qui pourrait être dû à la différence structurale entre les deux copolymères et un encombrement stérique différent.

Dans un quatrième chapitre, les propriétés anticorrosion de couches préparées à partir de nouveaux agents de couplage siliciés possédant des fonctions éther glycidique dérivés du 3-pentadécylyphénol et du 3-heptadécylicatéchol greffés sur des plaques d'aluminium ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique. En association avec une résine époxy, ces dérivés ont été utilisés soit comme couches primaires, soit en masse. De plus, des monocouches sans fonction époxyde ont été testées.

Dans le cas des monocouches siliciées, un très faible effet a été observé, ce qui serait dû aux fortes irrégularités de la surface et aux défauts de la couche. Cependant, un effet plus marqué est observé avec le dérivé phosphoré.

Par contre, un effet de protection très marqué a été observé pour les couches épaisses. Alors qu'un vernis à base de résine époxy seule a subi une attaque au bout de 67 jours dans une solution agressive, aucune attaque n'a été observée au bout du même temps dans le cas de couches contenant les agents de couplage, sous forme de primaire ou introduits en masse. Il est permis de penser que cet effet barrière résulterait à la fois de la formation d'une interface polysiloxane et de la présence des longues chaînes hydrocarbonées renforçant le caractère hydrophobe du matériau.

L'ensemble de ces études constitue un développement original de l'utilisation de ressources renouvelables abondantes dans la perspective d'une chimie propre, respectueuse de l'environnement. Elles seront étendues à d'autres phénols à longues chaînes d'origine naturelle, abondants, comme l'urushiol.

**PARTIE III :**  
**PARTIE EXPÉRIMENTALE**



# 1. GÉNÉRALITÉS

## 1.1. Techniques de caractérisations physico-chimiques et physiques

### 1.1.1. RMN

Les spectres RMN<sup>315</sup> du proton et du <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un Bruker AC 250 ou Bruker DPX 300, et les spectres du <sup>29</sup>Si (INEPT), <sup>31</sup>P, COSY, HMQC, HMBC sur un Bruker DPX 200 ou Bruker DPX 400. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm en référence à Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (δ = 0 ppm) ou, dans le cas de spectre <sup>31</sup>P, à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Les caractéristiques spectrales sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm, multiplicité des signaux (m : massif ; q : quadruplet ; s : singulet ; t : triplet), nombre de protons et attribution.

### 1.1.2. IR

Les produits étudiés ont été analysés sous forme de films entre 2 plaques de NaCl ou de pastille de KBr. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer Paragon 1000 FT (résolution 2 cm<sup>-1</sup>).

Dans le cas des couches greffées sur wafer silicium, les spectres en transmission ont été obtenus sur un spectromètre Nicolet Nexus 670 (résolution : 4 cm<sup>-1</sup>).

Les études PM-IRRAS ont été réalisées sur un appareil Nicolet Nexus 670 (résolution : 4 cm<sup>-1</sup>, nombre de scans : 400).

Les valeurs des bandes sont en nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>).

### 1.1.3. SM

Les spectres de masse<sup>315</sup> ont été obtenus au moyen d'un spectromètre hybride Fisons-Instruments type VG Micromass AutoSpec-EQ. Les techniques utilisées sont l'impact électronique EI<sup>+</sup> (70 eV, source 200 °C) et la LSIMS<sup>+</sup> (liquid secondary ion mass

spectrometry) avec un canon à ions  $\text{Cs}^+$  (35 keV) et une matrice NBA (alcool 3-nitrobenzylique). Les spectres ont été enregistrés en basse ou en haute résolution.

#### 1.1.4. Microanalyse

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS (BP 22, 69390 Vernaison). Les résultats sont donnés en % massique.

#### 1.1.5. DSC

Les courbes ont été enregistrées sur un appareil Perkin-Elmer DSC 7. L'échantillon a été placé sous gaz inerte ( $\text{N}_2$  : 20  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dans une cellule inox à joint caoutchouc ou or. Les mesures ont été effectuées en mode isotherme à différentes températures, ou en mode dynamique à différentes vitesses de chauffage : 5, 10, 15 et 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 1.1.6. Modélisation

Les longueurs des molécules et des greffons ont été calculées avec ChemOffice Ultra 2002 (Cambridgesoft) après minimisation de l'énergie par des calculs de mécanique moléculaire (MM2).

#### 1.1.7. Mesures d'angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées avec un goniomètre Krüss (Drop shapeanalysis system DSA 10 Mk2). Une goutte d'eau Milli-Q est déposée sur la surface à analyser à l'aide d'une micro-seringue à aiguille courbée. Pour éviter une perturbation au niveau des mesures, qui entraînerait alors une variation des valeurs, les surfaces ont été évaporées du solvant organique et bien séchées avant analyse. Une valeur moyenne de l'angle de contact est obtenue après des mesures sur une dizaine de gouttes d'eau.

#### 1.1.8. AFM

Les analyses en microscopie à force atomique ont été effectuées avec un microscope de type ThermoMicroscope Autoprobe CP Research (Park Scientific Instrument). Toutes les analyses sont en mode contact (force constante), sauf dans le cas de l'échantillon **19** greffé ( $10^{-4}$  M,

30 °C) en mode contact intermittent, en utilisant le scanner 5 $\mu$ m (vitesse de balayage de 0,5 Hz ; résolution 512/512 ; gain 0,1 ; mode « low voltage » pour le silicium poli double face). La force normale de travail est de l'ordre de 2,2-2,4 nN pour le silicium et de 10 nN pour l'aluminium. Les pointes thermomicroscopiques avec dépôt d'or, Ultralever 0,6B dans le cas du support en aluminium et Microlever 0,6A pour celui en silicium, ont été utilisées. Les images en topographie (2  $\mu$ m x 2  $\mu$ m, 1  $\mu$ m x 1  $\mu$ m ou 0,75  $\mu$ m x 0,75  $\mu$ m) ont été enregistrées à température constante (25-26 °C).

### 1.1.9. Ellipsométrie

Les analyses d'ellipsométrie ont été effectuées avec un ellipsomètre de type I-elli2000 NFT (laser :  $\lambda = 532$  nm). L'angle d'incidence est fixé à 70 °.

### 1.1.10. Microbalance à quartz<sup>316</sup>

La microbalance que nous avons utilisée a été construite au LPCM par S. Lazare<sup>317</sup>. L'élément de base est un disque de quartz piézo-électrique de 8 mm de diamètre dont les deux faces sont recouvertes par deux électrodes en argent de 6 mm de diamètre. Les électrodes sont reliées à deux pattes métalliques attachées sur le bord du quartz.

Le quartz utilisé (fourni par MBM, F-77200 Torcy) sert de générateur de fréquence en électronique. Il est taillé suivant la coupe AT et a une fréquence de résonance de 5 MHz.

Le cristal de quartz est relié à un circuit oscillant, constitué principalement d'un transistor (2N 2222) dont la fréquence s'ajuste à celle du quartz. La fréquence du circuit oscillant est mesurée avec un fréquencemètre (Intersil ICM 7226) qui est interfacé avec un micro-ordinateur au moyen d'une carte interface construite au LPCM.

Les mesures de fréquence ont été faites avant et après le greffage à 22 °C.

### 1.1.11. SIE

#### **1.1.11.1. Généralités**

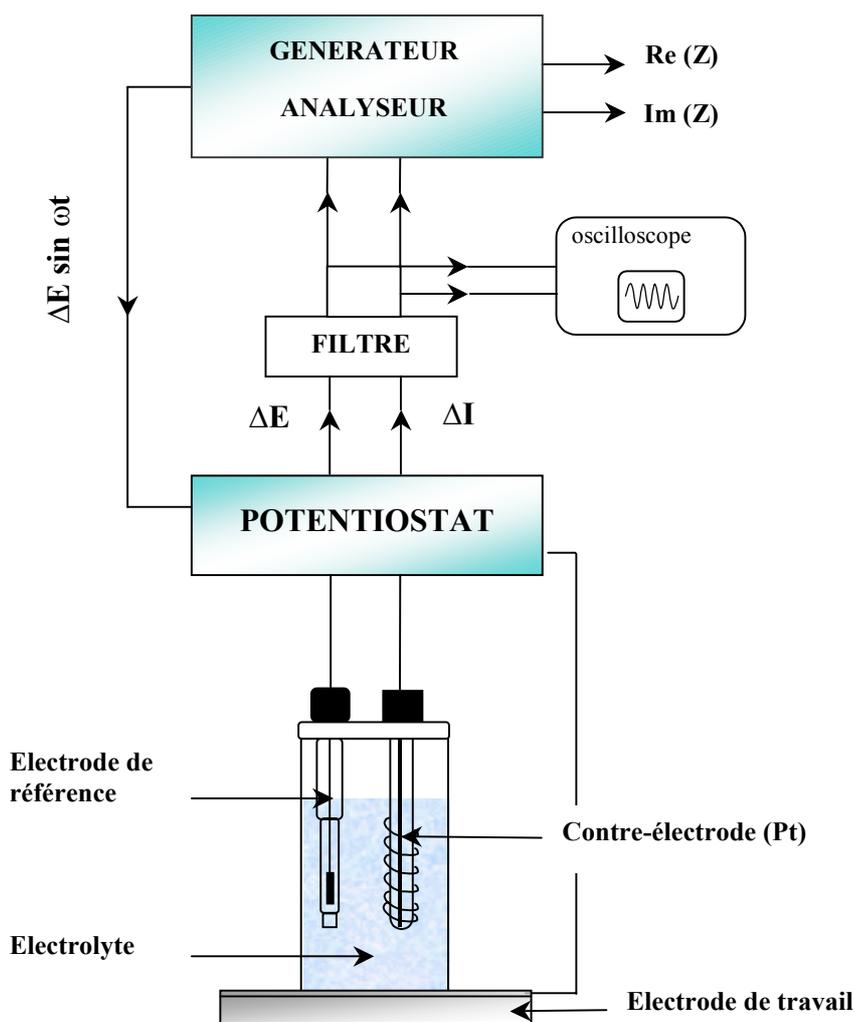
L'appareil est composé d'un analyseur de fonction de transfert (AFT) Solartron 1250 et d'un potentiostat Solartron 1287. L'AFT est constitué lui-même d'un générateur et d'un analyseur.

Le générateur envoie un signal sinusoïdal de faible amplitude qui est superposé au potentiel de corrosion de l'électrode de travail, imposé par le potentiostat. Le générateur mesure simultanément la perturbation  $\Delta E$ , ainsi que la réponse en courant du système  $\Delta I$ . À l'aide de 2 canaux, ces 2 grandeurs sont décelées par l'analyseur qui détermine les parties réelles et imaginaires de l'impédance du système ou bien le module et la phase.

Les mesures de SIE sont effectuées dans un domaine de fréquence qui s'étend de 65 kHz à 26 mHz avec 8 points par décade.

La cellule électrochimique est constituée de 3 électrodes (Schéma 56) :

- Une électrode de référence au calomel saturé.
- Une contre-électrode de platine, de grande surface.
- Une électrode de travail : l'aluminium à étudier, revêtu par les différents vernis.



**Schéma 56. Description de l'appareillage utilisé pour la réalisation des mesures de SIE avec la cellule électrochimique à trois électrodes.**

### **1.1.11.2. Protocoles expérimentaux**

#### **1.1.11.2.1. Préparation des échantillons**

Les plaques d'aluminium (Al 1050) de dimensions 100 mm x 100 mm x 1 mm sont lavées à l'hexane, l'acétone et le méthanol. Ensuite, elles sont trempées dans une solution de tensioactif basique (Hellmanex II) 1 % pendant 7 min à température ambiante, lavées plusieurs fois à l'eau distillée, puis séchées à 120 °C dans le four pendant 3 h.

Dans le cas des revêtements sous forme de couche mince ou de couche primaire, les plaques sont trempées dans une solution  $10^{-4}$  M du produit correspondant pendant 16 h à 25 °C.

Ensuite elles sont sorties de la solution, séchées à l'air dans le cas des couches primaires ou lavées avec du toluène sec et séchées dans un four à 120 °C pendant 2 h dans le cas des couches minces.

Le mélange de résine Épikote, 27 % de BAPM et 0 %, 3 %, 5 % ou 7 % des éthers glycidique **8+8'**, **22**, ou **24+24'** dans le toluène est déposé sur les plaques d'aluminium ou les plaques d'aluminium couvertes par une couche primaire de produit (**8+8'**, **22**, ou **24+24'**). On laisse le film réticuler à température ambiante pendant 2 jours puis on met les plaques à l'étuve à 120 °C pendant 24 h. Les épaisseurs de film varient de 53 à 58 µm.

#### **1.1.11.2.2. Préparation des éprouvettes**

Dans un premier temps, les éprouvettes sont préparées avec un tube en Plexiglas<sup>®</sup> fixé hermétiquement à l'aide d'un joint de mastic silicone. Le temps de séchage est d'au minimum 24 h.

Les éprouvettes sont ensuite mises en contact avec la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M ou NaCl 0,1 M.

#### **1.1.11.2.3. Mesures**

Le potentiel de corrosion du système est tout d'abord mesuré pendant environ 20 min pour s'assurer qu'il atteint une valeur stationnaire. Puis, l'échantillon est polarisé au potentiel de corrosion pendant la durée d'une mesure, soit environ 1 h. Les mesures de SIE sont réalisées pour quatre temps d'immersion, sur une période de 61-67 jours (24 h et 3 jours dans le cas des monocouches). Les diagrammes d'impédances sont tracés en coordonnées de Bode (module et phase de l'impédance en fonction de la fréquence).

## **1.2. Matières premières et réactifs**

### **1.2.1. Matières premières**

CNSL technique obtenu de l'industrie de traitement du cajou au Vietnam.

Laccol : extrait du latex de l'arbre à laque du Nord Vietnam. Le latex est dissous dans l'acétone (1/3 en volume). Après filtration, la solution est évaporée du solvant. Le laccol est obtenu après extraction en utilisant le toluène et de l'eau distillée et séchage par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 1.2.2. Produits chimiques

Triéthoxysilane (Gelest).

Copolymère diméthylsiloxane-méthylhydrosiloxane (HMS-301 : Gelest,  $M = 1900-2000$ ,  $(\text{CH}_3\text{HSiO}) = 25-30 \%$  mol).

Catalyseur EPZ 10 (Contract Catalysts, Contract Chemicals, Knowsley Ltd).

Catalyseur Bentonite (Aldrich).

Catalyseur de Karstedt (complexe platine-divinyltétraméthylsiloxane 2 % dans le xylène ; Pt = 2,1-2,4 %, Gelest).

Catalyseur Pd/C (5% Pd, Aldrich).

Catalyseur  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  (1 M dans hexane, Aldrich).

Résine Épikote 828, Shell Chemical (Resolution France).

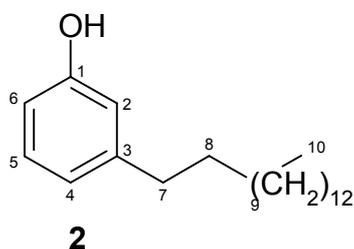
Solvants : Éthanol absolu, méthanol, toluène, acétone, éther éthylique, éther de pétrole, acétate d'éthyle, cyclohexane, *n*-hexane, chloroforme, tétrachlorométhane.

Tous les solvants ont été distillés préalablement sous argon sur des agents desséchants appropriés : l'éther a été séché sur sodium/benzophénone, le toluène a été distillé sur sodium, l'acétone a été séchée sur  $\text{CaCl}_2$ .

## 2. PRÉPARATION DES PRODUITS

### 2.1. Hydrogénation du cardanol : synthèse du 3-penta-décylphénol **2**

Il s'agit d'un produit commercial (Aldrich) dont la synthèse est décrite dans la littérature<sup>34</sup>. Pour notre part, nous l'avons synthétisé à partir du cardanol selon le mode opératoire suivant. Dans un autoclave, on introduit 20 g de cardanol **1**, 20 g d'éthanol absolu et 2 g de catalyseur Pd/C 5 %. On met une pression de  $45.10^5$  Pa d'hydrogène dans l'autoclave et on le laisse agiter pendant 20 h à température ambiante. Après la filtration du catalyseur, le solvant est évaporé sous vide. 17,3 g de produit brut sont obtenus. Ce produit est purifié par distillation à l'aide d'une pompe à diffusion. 12,9 g d'un solide blanc **2** sont obtenus (rdt  $\approx$  65 %). F = 49,7 °C. Eb<sub>0,01 Pa</sub> = 176 °C.



IR : 3333 (νOH) ; 1619 (νC=C aromatique).

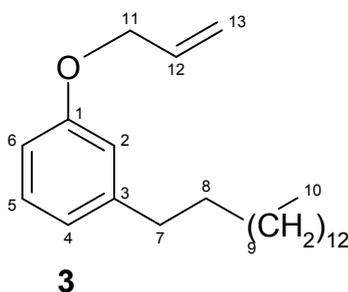
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, H-10) ; 1,26 (m, 24H, 12CH<sub>2</sub>, H-9) ; 1,56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-8) ; 2,55 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7) ; 4,85 (s, 1H, OH) ; 6,66 (m, 3H, H-2, 4, 6) ; 7,14 (t, 1H, H-5).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,8 (C-10) ; 22,8 ; 29,4 ; 29,7 ; 31,4 ; 32,0 et 35,9 (C-7, 8, 9) ; 112,5 (C-6) ; 115,4 (C-2) ; 121,0 (C-4) ; 129,4 (C-5) ; 145,7 (C-3) ; 156,0 (C-1).

Analyse élémentaire : C : 82,77 ; H : 11,87 ; O : 5,28 calculée : C : 82,83 ; H : 11,92 ; O : 5,25.

## 2.2. Éther allylique du 3-pentadécylphénol **3**

Dans un ballon de 100 ml, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 2 g (6,5 mmole) de cardanol hydrogéné **2** et 1,82 g (13 mmole) de  $K_2CO_3$  dans 20 ml d'acétone distillée. On laisse les produits solides se dissoudre et ensuite on ajoute 2,32 ml de bromure d'allyle. On chauffe à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, on filtre pour éliminer KBr formé au cours de la réaction et on extrait la phase organique à l'éther éthylique. Après séchage et filtration, les solvants sont évaporés sous pression réduite. On obtient 1,62 g d'un liquide. Rdt = 72 %.

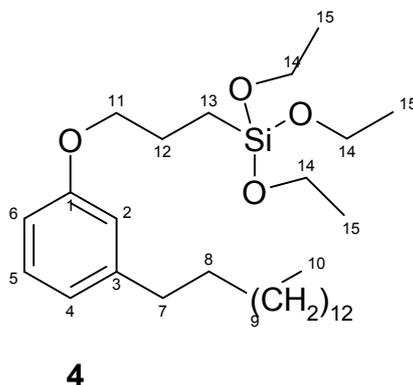


IR : 1649 (νC=C allylique) ; 1610 (νC=C aromatique) ; 1259 (νAr-O-C).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 0,89 (t, 3H,  $CH_3$ , H-10) ; 1,26 (m, 24H,  $12CH_2$ , H-9) ; 1,58 (m, 2H,  $CH_2$ , H-8) ; 2,57 (t, 2H,  $CH_2$ , H-7) ; 4,54 (m, 2H,  $CH_2$ , H-11) ; 5,30 (m, 2H,  $CH_2$ , H-13) ; 6,03 (m, 1H, CH, H-12) ; 6,75 (m, 3H, H-2, 4, 6) ; 7,18 (t, 1H, H-5).

## 2.3. Hydrosilylation de l'éther **3** (**4**)

Dans un ballon tricol de 100 ml muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une circulation d'argon, on introduit 1,62 g (4,7 mmole) du produit **3** dissous dans 5 g de toluène et on ajoute quelques goutte de catalyseur de Karstedt. Puis on ajoute goutte à goutte 1,34 ml de triéthoxysilane. On ferme ensuite l'arrivée d'argon et on chauffe pendant 4 h à 40 °C. Après évaporation du toluène à l'évaporateur rotatif, le triéthoxysilane restant est éliminé sous pression réduite. On obtient alors 2,35 g d'un liquide jaune **4**. Rdt = 99 %.



IR : 2925 et 2854 ( $\nu_{\text{as,s}}\text{CH}_2$ ) ; 1081 ( $\nu_{\text{Si-O-C}}$ ).

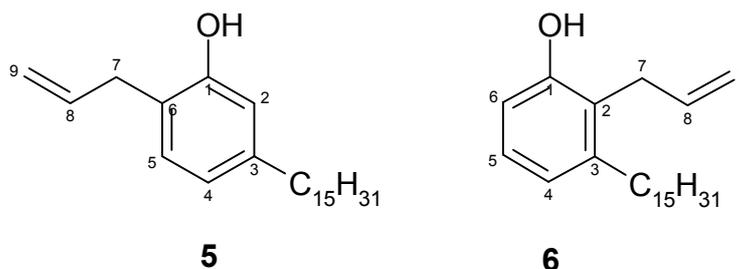
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,77 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ , H-13) ; 0,88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10) ; 1,25 (m, 33H,  $12\text{CH}_2 + 3\text{CH}_3$ , H-9, 15) ; 1,58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-8) ; 1,89 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-12) ; 2,56 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7) ; 3,85 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ , H-11, 14) ; 6,72 (m, 3H, H-2, 4, 6) ; 7,16 (t, 1H, H-5).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 6,4 (C-13) ; 14,0 (C-10) ; 18,2 (C-15, 12) ; 22,6-36,0 (C-7, 8, 9) ; 58,3 (C-14) ; 69,6 (C-11) ; 111,6 (C-6) ; 114,7 (C-2) ; 120,6 (C-4) ; 129,1 (C-5) ; 144,4 (C-3) ; 159,0 (C-1).

RMN  $^{29}\text{Si}$  (INEPT,  $\text{CDCl}_3$ ) : -44,98.

## 2.4. Transposition Claisen de l'éther 3 : préparation de 5 et 6

10 g (29 mmole) d'éther allylique du 3-pentadécylphénol **3** et 100 ml d'hexane distillé sont introduits dans un tricol de 500 ml équipé d'une agitation magnétique, un réfrigérant ascendant à eau, relié à une colonne desséchante de  $\text{CaCl}_2$  et une ampoule à brome. On purge le montage à l'argon sec pendant 15 min. Puis on additionne goutte à goutte 80 ml d'une solution 1M de  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  dans l'hexane pendant 30 min à température ambiante. Le ballon est ensuite plongé dans un bain glace/sel et le mélange est hydrolysé avec une solution de  $\text{HCl}$  0,05 N pendant 15 min. Le milieu réactionnel est extrait à l'éther de pétrole et la phase organique neutralisée, puis séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après élimination du solvant à l'évaporateur, on obtient 9,1 g d'allyl-3-pentadécylphénol (**5** et **6**) sous forme d'un solide blanc. Rdt = 91 %. F = 53-54 °C,  $\text{Eb}_{0,01 \text{ Pa}}$  = 110 °C.



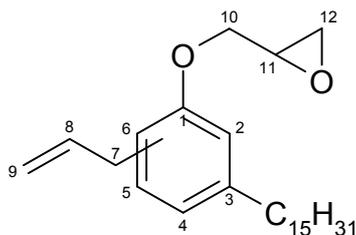
IR : 3318 (νOH), 1638 (νC=C allylique), 1619 (νC=C aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,91 (m,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,29, 1,36 et 1,55 (m,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,53 (m,  $\text{CH}_2$  benzylique-**5**) ; 2,56 (m,  $\text{CH}_2$  benzylique-**6**) ; 3,28 (m, H-7, **5**) ; 3,46 (H-7, **6**) ; 4,5-4,7 (OH) ; 5,11-5,16 (H-9) ; 6,01-6,05 (H-8) ; 6,63-6,64 (m, H-2-**5**, H-6-**6**) ; 6,66-6,71 (m, H-4) ; 7,00-7,02 (m, H-5).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 14,1 ( $\text{CH}_3$ ) ; 22,7, 29,4, 29,5-29,7, 30,3, 31,3, 31,9 (14  $\text{CH}_2$ ) ; 30,5 (C-7, **6**) ; 34,7 (C-7, **5**) ; 113,5 (C-6, **6**) ; 115,5 (C-9, **6**) ; 115,7 (C-2, **5**) ; 116,0 (C-9; **5**) ; 121,0 (C-4, **5**) ; 122,0 (C-4, **6**) ; 122,3 (C-6, **5**) ; 123,3 (C-2, **6**) ; 127,0 (C-5, **6**) ; 130,0 (C-5, **5**) ; 136,3 (C-8, **6**) ; 136,7 (C-8, **5**) ; 142,7 (C-3, **6**) ; 143,0 (C-3, **5**) ; 153,8 (C-1, **5**) ; 154,2 (C-1, **6**).

## 2.5. Éthers glycidiques **7** et **7'**

Dans un tricol de 100 ml, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant relié à une colonne de KOH et d'une ampoule à brome, on mélange 1,5 g d'allyl-3-pentadécylphénol **5** et **6** (4,36 mmole), 2,148 g d'épichlorhydrine (23 mmole) et 72 mg (0,2 mmole) de bromure de cétyltriméthylammonium. Le montage est purgé à l'argon sec pendant 15 min sous agitation. Ensuite on chauffe à 125 °C et le milieu réactionnel est maintenu sous reflux à cette température pendant 3 h. Après on abaisse la température à 80 °C. Quand la température est stabilisée, on commence à ajouter goutte à goutte la solution de NaOH 36 % (6,4 mmole). Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 2 h puis, après refroidissement du ballon à température ambiante, on ajoute 10 ml d'eau distillée et on agite fortement. Le mélange est extrait à l'éther éthylique. Les phases organiques sont rassemblées et lavées par une solution de NaOH 10 %, puis par l'eau distillée jusqu'à neutralisation. Le produit est séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et filtré. Après élimination du solvant par évaporation, on obtient 1,52 g de **7** et **7'** brut. Le produit est purifié par distillation afin d'obtenir un liquide incolore (1,41 g). Rdt = 81 %.  $\text{Eb}_{0,014 \text{ Pa}} = 140 \text{ °C}$ .

**7 et 7'**

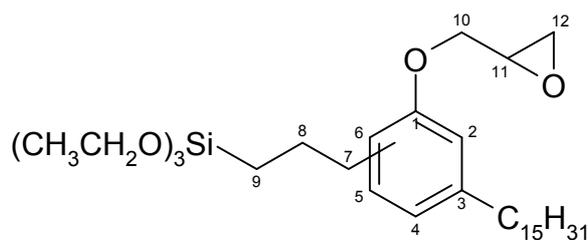
IR : 1638 ( $\nu$ C=C allylique) ; 1619 ( $\nu$ C=C aromatique) ; 1259 ( $\nu$ Ar-O-C) ; 914 (époxyde).

RMN  $^1\text{H}$  : 0,81 (t,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,2-1,4, 1,6 ( $\text{CH}_2$  de la chaîne) ; 2,5 ( $\text{CH}_2$  benzylique) ; 2,8 (m, H-12) ; 3,3 (m, H-7) ; 3,4 (m, H-11) ; 3,9-4,3 (m, H-10) ; 5,0 (m, H-9) ; 6,0 (H-8) ; 6,8-7,2 (m, 3H aromatique).

Analyse élémentaire : C : 80,92 ; H : 11,07 ; O : 8,00. Calculée : C : 80,94 ; H : 11,07 ; O : 7,99.

## 2.6. Préparation de 8 et 8'

Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour la préparation du produit 4. À partir de 1,96 g (4,9 mmole) du mélange 7 et 7' en utilisant 0,84 mg (5,1 mmole) de triéthoxysilane et 10 g de toluène distillé, 2,7 g 8 et 8' sont obtenus (rdt = 97 %).

**8 et 8'**

IR : 1619 ( $\nu$ C=C aromatique) ; 1089 ( $\nu$ Si-O-C) ; 914 (groupe époxyde).

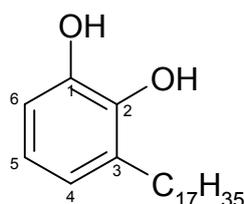
RMN  $^1\text{H}$  : 0,77 (m, 2H, H-9) ; 0,86 (t,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,2-1,4, 1,6 (m,  $\text{CH}_2$  de la chaîne, 3 $\text{CH}_3$ ) ; 1,89 (H-8) ; 2,5 ( $\text{CH}_2$  benzylique) ; 2,8-3,0 (m, H-12, H-7) ; 3,4 (m, H-11) ; 3,85 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,9-4,3 (m, H-10) ; 6,8-7,2 (m, 3H aromatique).

RMN  $^{29}\text{Si}$  (INEPT): -45.

## 2.7. Hydrogénation du laccol : synthèse du 3-heptadécylcatéchol **10**

L'hydrogénation du laccol est rapportée à maintes reprises dans la littérature<sup>61,98,99,318,319</sup>. Dans un autoclave, on introduit 7 g de laccol **9**, 7 g d'éthanol absolu et 700 mg de catalyseur Pd/C 5 %. On met une pression de  $5 \cdot 10^6$  Pa d'hydrogène dans l'autoclave et on agite pendant 20 h à température ambiante. Après filtration du catalyseur, le solvant est évaporé sous vide. 6,9 g du produit brut sont obtenus. On recristallise dans l'éther de pétrole et on obtient 6,0 g de **10**. Rdt  $\approx$  86 %.

Au lieu de recristalliser, on peut distiller à l'aide d'une pompe à diffusion. Le produit **10** est obtenu à 190-200 °C sous une pression de 0,014 Pa. Le produit **10** est un solide blanc. F = 62,5 °C.



**10**

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,26 (m, 28H, 14CH<sub>2</sub>) ; 1,62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) ; 2,60 (t, 2H, CH<sub>2</sub> benzylique) ; 5,12 (s, 2H, 2OH) ; 6,71 (m, 3H, H-4, 5, 6).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,5 (CH<sub>3</sub>) ; 24,8 ; 29,4 ; 29,5 ; 29,7 ; 29,8 et 31,9 (16CH<sub>2</sub>) ; 112,9 (C-6) ; 122,1 et 122,3 (C-4, 5) ; 128,9 (C-3) ; 142,1 et 143,2 (C-1, 2).

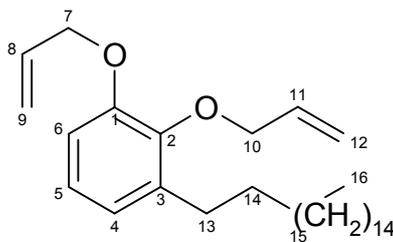
SM : trouvé 348,2 ; calculé : 348,6.

Analyse élémentaire : C : 79,21 ; H : 11,62 ; O : 9,10. Calculée : C : 79,25 ; H : 11,57 ; O : 9,18.

## 2.8. Biallylation du 3-heptadécylcatéchol (**11**)

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on introduit 430 mg (1,2 mmole) de 3-heptadécylcatéchol **10**, 0,54 ml (6,2 mmole) de bromure d'allyle, 341 mg (2,47 mmole) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 10 ml d'acétone distillée. On chauffe le ballon au reflux

pendant 48 h. Après refroidissement et filtration pour éliminer KBr formé au cours de la réaction, on extrait plusieurs fois la phase organique par l'éther éthylique. Cette phase organique est séchée par Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis filtrée. Le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient 512 mg de produit brut. Pour purifier le produit, on utilise une colonne de silice avec un système d'éluant éther de pétrole/éther éthylique (100/0 - 95/5). 436 mg d'un liquide jaune **11** sont obtenus (rdt = 85 %).

**11**

IR : 1644 et 1601 (νC=C allylique) ; 1269 et 1201 (νC-O-C).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, H-16) ; 1,25 (m, 28H, 14CH<sub>2</sub>, H-15) ; 1,56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-14) ; 2,62 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, H-13) ; 4,51 et 4,56 (m, m, 4H, 2CH<sub>2</sub>O, H-7 et H-10) ; 5,35 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>, H-9 et H-12) ; 6,09 (m, 2H, 2CH, H-8 et H-11) ; 6,73-6,81 (m, 2H, 2CH, H-4 et H-6) ; 6,94 (t, 1H, H-5).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,0 (C-16) ; 22,6, 29,5, 29,6, 29,3, 29,5, 30,1, 30,7, 31,9 (C-13, 14, 15) ; 69,3 et 73,6 (C-7 et C-10) ; 111,5 (C-6) ; 116,8 et 117,1 (C-9 et C-12) ; 122,1 et 123,4 (C-4 et C-5) ; 133,4 et 134,6 (C-8 et C-11) ; 137,1 (C-3) ; 146,2 (C-1) ; 151,6 (C-2).

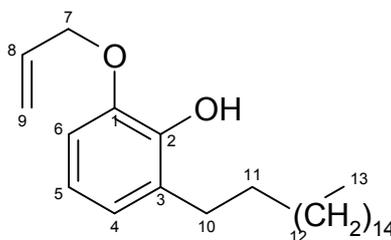
SM (M<sup>+</sup>) : 428,1141.

Analyse élémentaire : C : 81,22 ; H : 11,25 ; O : 7,49. Calculée : C : 81,25 ; H : 11,29 ; O : 7,46.

## 2.9. Monoallyléthers du 3-heptadécylcatéchol **12**, **13**

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on introduit 870 mg (2,5 mmole) de l'accol hydrogéné **10** et 194 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans 5 ml d'acétone distillée. On ajoute 0,26 ml (2,5 mmole) de bromure d'allyle. On chauffe au reflux pendant 15 h. On filtre pour éliminer KBr et on extrait à l'éther éthylique après neutralisation par une solution

HCl 5 %. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est utilisé pour sécher. Après filtration, le solvant est évaporé et on obtient 870 mg de produit brut. Après purification par chromatographie sur colonne de silice avec un système d'éluant éther de pétrole/chloroforme (100/0 - 80/20), on a obtenu 540 mg d'isomère **12** (F = 64,5 °C) et 180 mg d'isomère **13** (F = 40 °C). Les deux produits sont solides et blancs (rdt global = 74 %).

**12**

IR : 3444 (νOH) ; 1614 (νC=C allylique) ; 1273 (νC-O-C).

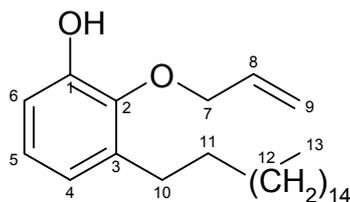
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, H-13) ; 1,26 (m, 28H, CH<sub>2</sub>, H-12) ; 1,61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-11) ; 2,63 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, H-10) ; 4,59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7) ; 5,31 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-9) ; 5,72 (s, 1H, OH) ; 6,08 (m, 1H, CH, H-8) ; 6,74 (m, 3H, CH, H-4, 5, 6).

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : 0,99 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, H-13) ; 1,38 (m, 28H, CH<sub>2</sub>, H-12) ; 1,81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-11) ; 2,88 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, H-10) ; 4,13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7) ; 5,03 (d, 1H, H-9) ; 5,12 (m, 1H, H-9) ; 5,71 (m, 1H, CH, H-8) ; 5,82 (s, 1H, OH) ; 6,54 (d, 1H, H-6) ; 6,80 (t, 1H, H-5) ; 6,88 (d, 1H, H-4).

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : 14,5 (C-13) ; 23,3 ; 30,0 ; 30,2 ; 30,3 ; 30,4 ; 30,5 et 32,5 (C-10, 11, 12) ; 69,9 (C-7) ; 110,1 (C-6) ; 117,7 (C-9) ; 119,5 (C-5) ; 123,2 (C-4) ; 129,4 (C-3) ; 133,5 (C-8) ; 144,6 (C-2) ; 145,8 (C-1).

SM (M<sup>+</sup>) : 388,2098.

Analyse élémentaire : C : 80,35 ; H : 11,41 ; O : 8,22. Calculée : C : 80,35 ; H : 11,41 ; O : 8,23.

**13**

IR : 3434 (νOH) ; 1610 (νC=C allylique) ; 1287 (νC-O-C).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 1,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, H-13) ; 1,26 ( m, 28H, CH<sub>2</sub>, H-12) ; 1,61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-11) ; 2,64 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, H-10) ; 4,39 ( m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7) ; 5,40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-9) ; 5,59 (s, 1H, OH) ; 6,06 (m, 1H, CH, H-8) ; 6,72 (d, 1H, H-4) ; 6,80 (d, 1H, H-6) ; 6,95 (t, 1H, H-5).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,6 (C-13) ; 23,2 ; 29,9 ; 30,0 ; 30,1 ; 30,2 ; 31,0 ; 32,4 (C-10, 11, 12) ; 75,0 (C-7) ; 113,7 (C-6) ; 118,6 (C-9) ; 121,7 (C-4) ; 125,2 (C-5) ; 134,1 (C-8) ; 136,5 (C-3), 144,6 (C-2) ; 149,5 (C-1).

SM (M<sup>+</sup>) : 388,1254.

Analyse élémentaire : C : 80,33 ; H : 11,42 ; O : 8,23. Calculée : C : 80,35 ; H : 11,41 ; O : 8,23.

## 2.10. Dérivés allyliques du 3-heptadécylcatéchol 14, 15, 16

### 2.10.1. Avec EPZ10

EPZ10 est réactivé à 275 °C dans un four pendant une nuit avant de faire la réaction.

On introduit dans un bicol muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique 200 mg (0,5 mmole) de l'allyléther **12** et 100 mg de EPZ10. On chauffe à 80 °C pendant une nuit sous gaz inerte. L'éther éthylique est ajouté et le produit est filtré. L'éther est évaporé sous pression réduite. On obtient 170 mg de produit brut.

L'analyse RMN du proton nous permet de confirmer qu'il y a deux produits dans le mélange en proportion 6/5. L'isomère **14** semble être le produit majoritaire.

### 2.10.2. Avec la Bentonite

La bentonite est réactivée à 250 °C pendant une nuit.

On introduit dans un bicol muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique 100 mg (0,025 mmole) de l'allyléther **12** et 100 mg de bentonite. On chauffe à 80 °C pendant 3 nuits. Après refroidissement et filtration, on obtient 80 mg de produit brut.

Sur le spectre de RMN du proton, on peut voir les signaux des produits de réarrangement. Le produit de départ reste majoritaire.

### 2.10.3. Transposition thermique

360 mg (0,9 mmole) de l'allyléther **12** sont introduits dans un bicol muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique. On chauffe à 170 °C pendant 2 h sous gaz inerte puis on laisse refroidir. On obtient 300 mg de produit brut constituant le mélange de deux isomères **14** et **15**.

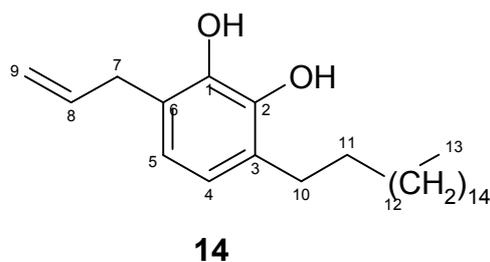
Une chromatographie sur colonne de silice avec un système d'éluant cyclohexane/acétate d'éthyle (100/0- 80/20) est utilisée pour purifier. On obtient 100 mg de l'isomère **14** et 60 mg de l'isomère **15**. Les deux isomères sont des solides jaune pale (rdt global = 53 %).

Même mode opératoire pour la transposition de l'allyléther **13**. On obtient l'isomère **16** avec un rendement de 86 %.

### 2.10.4. Avec le chlorure de diéthylaluminium

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, d'une colonne de CaCl<sub>2</sub>, d'une ampoule de coulée, et d'un agitateur magnétique, on introduit 388 mg (1 mmole) de l'allyléther **12** et 3 ml de *n*-hexane distillé. On agite pendant 15 min sous gaz d'argon. Ensuite Et<sub>2</sub>AlCl (2 ml) est ajouté goutte à goutte à température ambiante. Ensuite on hydrolyse par une solution de HCl 0,05 N à température inférieure à 5 °C. La phase aqueuse est extraite par l'éther éthylique, neutralisée et séchée par Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite et 300 mg de produit sont obtenus (rdt : 77 %).

L'analyse RMN du proton indique que la proportion de deux isomères **14** et **15** est 4/1.



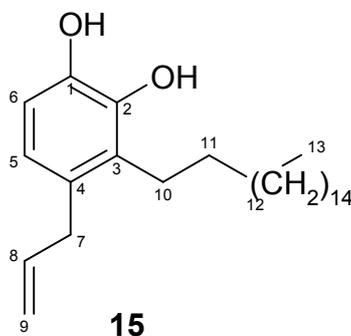
IR : 3372 (νOH) ; 1638 (νC=C allylique) ; 1297 (νC-O-C).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,91 (t, 3H, H-13) ; 1,29 (m, 28H, H-12) ; 1,54 (m, 2H, H-11) ; 2,63 (t, 2H, H-10) ; 3,39 (m, 2H, H-7) ; 5,21 (m, 2H, H-9) ; 5,18 et 5,28 (2s, 2OH) ; 6,01 (m, 1H, H-8) ; 6,61 (d, 1H, H-5) ; 6,67 (d, 1H, H-4).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,5 (C-13) ; 23,1 ; 29,8 ; 29,9 ; 30,1 ; 32,3 (C-12, 11, 10) ; 35,7 (C-7) ; 116,9 (C-9) ; 121,3 (C-6) ; 121,9 (C-3) ; 123,2 (C-5) ; 128,0 (C-4) ; 137,2 (C-8) ; 142,0 (C-1) ; 142,8 (C-2).

SMHR : 388,334131.

Analyse élémentaire : C : 80,31 ; H : 11,45 ; O : 8,22. Calculée : C : 80,35 ; H : 11,41 ; O : 8,23.



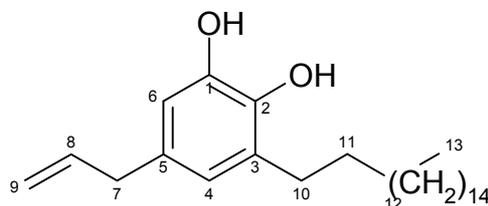
IR : 3373 (νOH) ; 1620 (νC=C allylique) ; 1280 (νC-O-C).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,91 (t, 3H, H-13) ; 1,29 (m, 28H, H-12) ; 1,53 (m, 2H, H-11) ; 2,61 (t, 2H, H-10) ; 3,32 (m, 2H, H-7) ; 5,02 (m, 2H, H-9) ; 4,93 et 5,17 (2s, 2OH) ; 5,94 (m, 1H, H-8) ; 6,57 (d, 1H, H-5) ; 6,66 (d, 1H, H-6).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,0 (C-13) ; 22,6 ; 26,3 ; 29,3 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,8 ; 29,9 ; 31,9 (C-10, 11, 12) ; 36,7 (C-7) ; 112,5 (C-6) ; 115,2 (C-9) ; 121,1 (C-5) ; 128,2 (C-3) ; 131,1 (C-4) ; 137,8 (C-8) ; 141,1 (C-1) ; 142,1 (C-2).

SMHR : 388,335496.

Analyse élémentaire : C : 80,36 ; H : 11,40 ; O : 8,23. Calculée : C : 80,35 ; H : 11,41 ; O : 8,23.



**16**

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,88 (t, 3H, H-13) ; 1,36 (m, 28H, H-12) ; 1,59 (m, 2H, H-11) ; 2,57 (t, 2H, H-10) ; 3,25 (d, 2H, H-7) ; 4,97 et 5,02 ( 2s, 2OH) ; 5,05 (m, 2H, H-9) ; 5,93 (m, 1H, H-8) ; 6,53 et 6,55 (2s, 2H, H-4 et H-6).

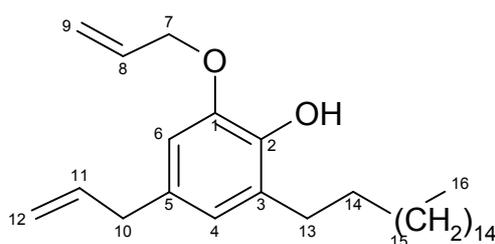
SMHR : 388,334776.

Analyse élémentaire : C : 80,34 ; H : 11,41 ; O : 8,23. Calculée : C : 80,35 ; H : 11,41 ; O : 8,23.

## 2.11. Transposition de Claisen du diallyl'éther **11** (**17**, **18**)

Nous avons appliqué la méthode avec le chlorure de diéthylaluminium comme catalyseur sur 1 g (2,3 mmole) du biallyl'éther **11** dans 9 ml de *n*-hexane distillé, 9,6 ml de Et<sub>2</sub>AlCl à température ambiante pendant 45 min. Après chromatographie sur colonne de silice avec un système éluant éther de pétrole/chloroforme, nous avons obtenu 120 mg de dérivé **17** et 290 mg de dérivé **18** (rdt global = 41 %).

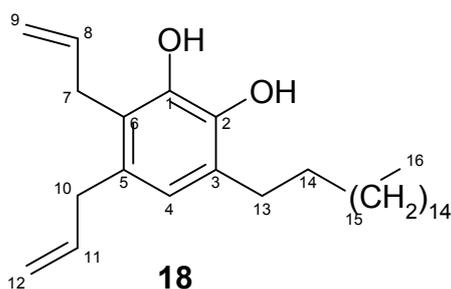
Même réaction sur 1 g de **11** mais après avoir ajouté Et<sub>2</sub>AlCl, on laisse agiter le milieu réactionnel pendant 2 h. On obtient uniquement le produit **18** (520 mg, rdt : 52 %).



**17**

RMN  $^1\text{H}$  : 0,88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,22 (m, 28H, 14 $\text{CH}_2$ ) ; 1,56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,55 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  benzylique) ; 3,28 (m, 2H, H-10) ; 4,62 (m, 2H, H-7) ; 5,07 (m, 2H, H-12) ; 5,36 (m, 2H, H-9) ; 5,62 (s, OH) ; 6,0 (m, 1H, H-11) ; 6,07 (m, 1H, H-8) ; 6,48 (s, 1H, H-6) ; 6,52 (s, 1H, H-4).

RMN  $^{13}\text{C}$  : 14,7 ( $\text{CH}_3$ ) ; 23,3 ; 30,0 ; 30,1 ; 30,2 ; 30,3 ; 30,5 ; 32,5 ( $\text{CH}_2$ ) ; 40,6 (C-10) ; 70,5 (C-7) ; 110,5 (C-6) ; 115,9 (C-12) ; 118,6 (C-9) ; 123,0 (C-4) ; 129,3 (C-3) ; 131,3 (C-5) ; 133,7 (C-8) ; 138,5 (C-11) ; 142,5 (C-2) ; 145,7 (C-1).



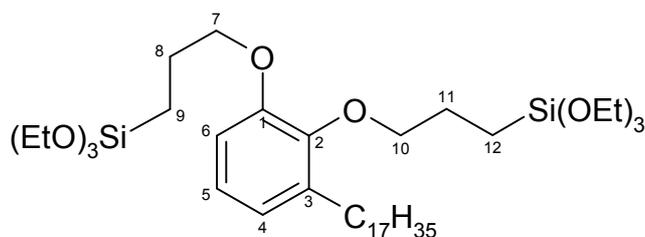
RMN  $^1\text{H}$  : 0,88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,28-1,34 (m, 28H, 14 $\text{CH}_2$ ) ; 1,59 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,57 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  benzyliques) ; 3,28 (m, 2H, H-10) ; 3,31 (m, 2H, H-7) ; 4,93 (m, 4H, H-9 et H-12) ; 5,29 (2s, 2OH) ; 5,91 (m, 2H, H-8 et H-11) ; 6,56 (s, 1H, H-4).

RMN  $^{13}\text{C}$  : 14,7 (C benzylique) ; 23,3 ; 30,2 ; 30,3 ; 30,5 ; 31,5 ( $\text{CH}_2$  de la chaîne) ; 30,7 (C-7) ; 37,8 (C-10) ; 115,5 (C-12) ; 115,8 (C-9) ; 122,0 (C-6) ; 123,4 (C-4) ; 127,5 (C-3) ; 130,7 (C-5) ; 137,0 (C-8) ; 138,4 (C-11) ; 141,3 (C-2) ; 142,6 (C-1).

Analyse élémentaire : C : 80,87 ; H : 11,30 ; O : 7,87. Calculée : C : 81,25 ; H : 11,29 ; O : 7,46.

## 2.12. Hydrosilylation du diallyléther **11** (**19**)

Dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique et d'une ampoule de coulée, on introduit 3,135 g (7,5 mmole) de diallyléther **11** et 14 g de toluène distillé. On ajoute 5 gouttes du catalyseur de Karstedt, puis on ajoute goutte à goutte 3,06 ml (0,016 mol) de  $\text{HSi}(\text{OEt})_3$  en agitant. On porte le mélange à 60 °C pendant 3 h. Après refroidissement et filtration, le solvant est évaporé sous vide. On obtient 4,3 g de produit **19** (rdt = 99 %).

**19**

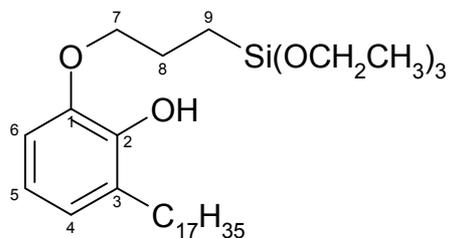
IR : 1104 ; 1083 ( $\nu$ Si-O-C).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,78 (m, 4H, H-9 et H-12) ; 0,88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,24 (m, 46H, 14 $\text{CH}_2$  et 6 $\text{CH}_3$ ) ; 1,58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,90 (m, 4H, H-8 et H-11) ; 2,60 (t, 3H,  $\text{CH}_2$  benzylique) ; 3,87 (m, 8  $\text{OCH}_2$ ) ; 6,75-6,92 (m, 3H aromatiques).

RMN  $^{29}\text{Si}$  (INEPT,  $\text{CDCl}_3$ ) : -44,71, -45,10.

## 2.13. Préparation de 20

Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour la préparation du produit **4**. À partir de 1,94 g (5 mmole) de **12**, en utilisant 0,9 g (5,5 mmole) de triéthoxysilane et 10 g de toluène distillé, on obtient 2,71 g du produit **20** (rdt = 98 %).

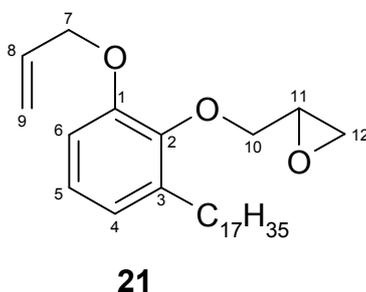
**20**

IR : 3334 ( $\nu$ OH) ; 1619 ( $\nu$ C=C aromatique) ; 1090 ( $\nu$ Si-O-C).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,80 (m, 2H, H-9) ; 0,89 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,27 (m, 37H, 14 $\text{CH}_2$  et 3 $\text{CH}_3$ ) ; 1,63 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  benzylique) ; 1,95 (m, 2H, H-8) ; 2,62 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  benzylique) ; 3,83-3,87 (m, 8H, H-7 et 3 $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 5,26 (s, 1H, OH) ; 6,79-6,97 (m, 3H, H-4, 5, 6).

## 2.14. Éther glycidique du monoallyléther du 3-heptadécyl-catéchol (**21**)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique et d'une ampoule de coulée, on introduit 3,88 g (0,01 mol) de monoallyléther **12**, 9,25 g (0,04 mol) d'épichlorohydrine, et 72 mg de bromure de cetyltriméthylammonium. On chauffe pendant 3 h au reflux. Une solution de soude à 50 % (2,33 g de NaOH, 0,029 mol) est ajoutée goutte à goutte à 80-85 °C. À la fin de l'addition, le mélange est refroidi, filtré puis lavé par une solution de NaOH 10 %. Ensuite, on lave à l'eau distillée plusieurs fois, puis on sèche avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après filtration et évaporation 3,02 g produit brut **21** sont obtenus (rdt = 68 %).

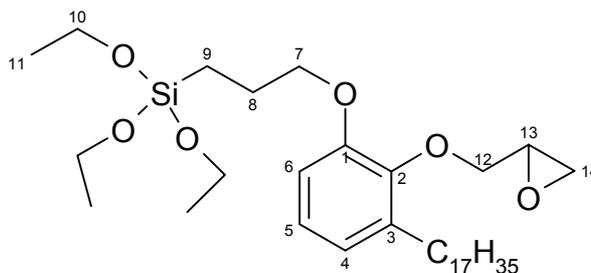


IR : 1638 (νC=C allylique) ; 1619 (νC=C aromatique) ; 911 (groupe époxyde).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,27 (m, 28H, 14CH<sub>2</sub>) ; 1,60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> benzylique) ; 2,62 (t, 2H, CH<sub>2</sub> benzylique) ; 2,69 et 2,87 [m, 2H, H-12] ; 3,37 (m, 1H, H-11) ; 4,03 et 4,19 (m, 2H, H-10) ; 4,56 (m, 2H, H-7) ; 5,34 (m, 2H, H-9) ; 6,11 (m, 1H, H-8) ; 6,78-6,97 (m, 3H, H-4, 5, 6).

## 2.15. Préparation de **22**

Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour la préparation du produit **4**. À partir de 1,33 g (3 mmole) de **21** en utilisant 0,54 g (3,3 mmole) de triéthoxysilane et 10 g de toluène distillé on obtient 1,79 g de produit **22** (rdt = 98 %).

**22**

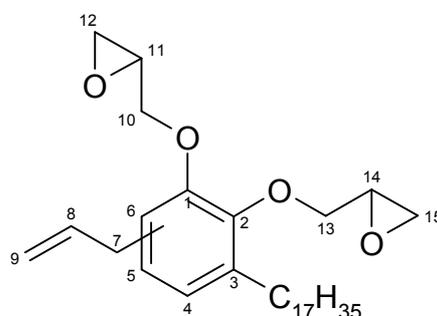
IR : 1619 ( $\nu$ C=C aromatique) ; 1090 ( $\nu$ Si-O-C) ; 911 (groupe époxyde).

RMN  $^1\text{H}$  : 0,80 (m, 2H, H-9) ; 0,89 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,27 (m, 37H, 14 $\text{CH}_2$  et H-11) ; 1,60 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  benzylique) ; 2,62 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  benzylique) ; 2,69 et 2,87 (m, 2H, H-14) ; 3,37 (m, 1H, H-13) ; 3,83-3,88 (m, 8H, H-7 et H-10) ; 4,03 et 4,19 (m, 2H, H-12) ; 6,78-6,97 (m, 3H, H-4, 5, 6).

RMN  $^{13}\text{C}$  : 7,08 (C-9) ; 14,50 ( $\text{CH}_3$ ) ; 18,60 (C-8) ; 18,69 (C-11) ; 23,10, 30,10, 30,44, 31,15 et 32,23 ( $\text{CH}_2$  de la chaîne) ; 45,07 (C-14) ; 51,06 (C-13) ; 58,81 (C-10) ; 70,82 (C-7) ; 74,03 (C-12) ; 115,16 (C-6) ; 122,16 et 123,17 (C-4 et C-5) ; 137,20 (C-3) ; 146,19 (C-1) ; 152,18 (C-2).

## 2.16. Éthers glycidiques **23** et **23'**

Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour la préparation du produit **21**. À partir de 2,79 g (6,96 mmole) du mélange de **14** et **15**, en utilisant 5,15 g (55,6 mmole) d'épichlorhydrine, 100 mg de bromure de cétyltriméthylammonium, on obtient 2,26 g du mélange de **23** et **23'** sous forme d'un liquide jaune (rdt = 65 %).

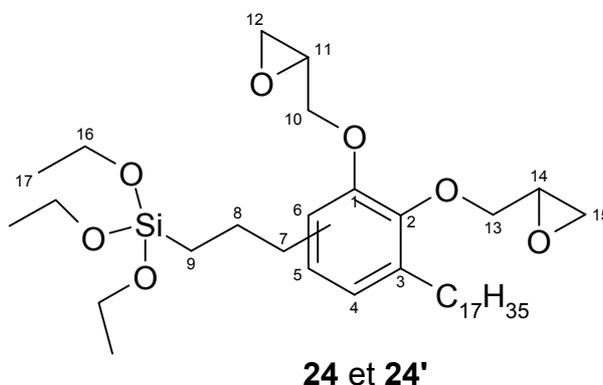
**23 et 23'**

IR : 1638 ( $\nu$ C=C allylique) ; 1619 ( $\nu$ C=C aromatique) ; 912 (groupe époxyde).

RMN  $^1\text{H}$  : 0,88 (3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,28- 1,58 ( $\text{CH}_2$  de la chaîne) ; 2,57 ( $\text{CH}_2$  benzylique) ; 2,69-3,19 [m, 4H, H-12 et H-15] ; 3,37-3,39 (m, 2H, H-11 et H-14) ; 4,03-4,24 (m, 4H, H-10 et H-13) ; 4,24 (m, 2H, H-7) ; 5,02 (m, 2H, H-9) ; 5,92 (m, 1H, H-8) ; 6,65-6,87 (m, 2H, H-4, 5 ou H-5, 6).

## 2.17. Préparation de 24 et 24'

Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour la préparation du produit 4. À partir de 2,12 g (4,24 mmole) du mélange de 23 et 23' en utilisant 0,82 g (5 mmole) de triéthoxysilane et 20 g de toluène distillé, on obtient 2,76 g du mélange de 24 et 24' (rdt = 98 %).



IR : 1619 ( $\nu\text{C}=\text{C}$  aromatique) ; 1083-1104 ( $\nu\text{Si-O-C}$ ) ; 913 (groupe époxyde).

RMN  $^1\text{H}$  : 0,78 (H-9) ; 0,88 (3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,28- 1,58 ( $\text{CH}_2$  de la chaîne et H-17) ; 1,85 (H-8) ; 2,57 ( $\text{CH}_2$  benzylique) ; 2,7-3,21 [m, 6H, H-7, H-12 et H-15] ; 3,37-3,4 (m, 2H, H-11 et H-14) ; 3,75-3,9 (H-16) ; 4,05-4,24 (m, 4H, H-10 et H-13) ; 6,65-7,1 (m, 2H, H-4, 5 ou H-5, 6).

RMN  $^{29}\text{Si}$  : -44,99.

## 2.18. Préparation de 25

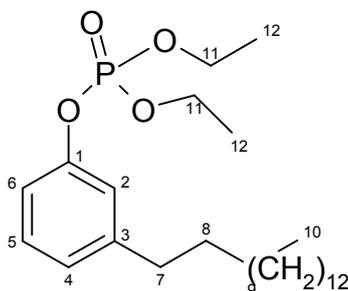
Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour la préparation du produit 4. À partir de 1,43 g (3,2 mmole) de 21 en utilisant 0,88 g de HMS 301 et 15 g de toluène distillé, on obtient 2,29 g de 25 (rdt = 99 %).

IR : 1093-1020 ( $\nu\text{Si-O}$ ) ; 917 (groupe époxyde).

RMN  $^1\text{H}$  : 0,08 (m, Si-CH<sub>3</sub>) ; 0,64 (m, -CH<sub>2</sub>Si-) ; 0,89 (t, CH<sub>3</sub>) ; 1,26-1,59 (m, CH<sub>2</sub> de la chaîne) ; 1,86 (m, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) ; 2,5-2,8 (m, CH<sub>2</sub> benzylique, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ar, -(CH-CH<sub>2</sub>)O-) ; 3,3 (m, -(CH-CH<sub>2</sub>)O-) ; 3,9-4,1 (m, Ar-O-CH<sub>2</sub>) ; 6,7-7,0 (m, CH aromatique).

## 2.19. Diéthylphosphate de (3-pentadécyl)phényle 26

Dans un ballon maintenu à 0 °C, muni d'un système de reflux, d'un thermomètre et d'un agitateur magnétique, on introduit 3,12 g (1 mmole) de 3-pentadécylphénol **2**, 1,50 g (1 mmole) de diéthylphosphite et 3,12 ml de CCl<sub>4</sub>. On injecte alors, goutte à goutte, 1,08 g de Et<sub>3</sub>N. Une fois l'addition terminée, on agite le mélange réactionnel pendant une nuit à température ambiante. Le produit brut est alors dilué dans du chloroforme, lavé successivement avec 10 ml d'eau distillée, 10 ml d'une solution d'HCl diluée (10 %), 3 fois 4 ml de NaOH (10 %), et 10 ml d'eau distillée. La solution est alors séchée par Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée, et le solvant est évaporé par un évaporateur rotatif sous pression réduite. Le produit obtenu est ensuite distillé pour éliminer le diéthylphosphite puis purifié sur une colonne de silice. On obtient 3,1 g d'un liquide jaune **26**. Rdt = 70 %



**26**

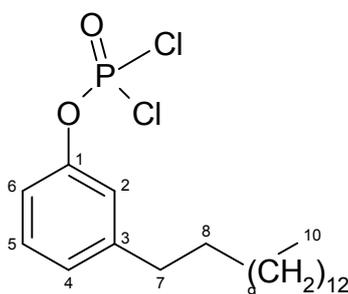
RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, H-10) ; 1,23 (m, 30, 12CH<sub>2</sub> + 2 CH<sub>3</sub>, H-9, 12) ; 1,57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, H-8) ; 2,56 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, H-7) ; 4,18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, H-11) ; 6,97 (m, 3H, H-2, 4, 6) ; 7,15 (t, 1H, H-5).

RMN  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 13,4 (C-10) ; 15,9 et 16,0 (C-12) ; 22,6, 26,8, 29,2, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 31,2 (C-9) ; 31,8 (C-8) ; 35,6 (C-7) ; 64,3 et 64,4 (C-11) ; 116,9 (C-6) ; 119,7 (C-2) ; 124,9 (C-4) ; 129,2 (C-5) ; 144,9 (C-3) ; 150,0 (C-1).

RMN  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>) : -6,23.

## 2.20. Dichlorophosphate de (3-pentadécyl)phényle 27

Dans un ballon tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant suivi d'une colonne desséchante à  $\text{CaCl}_2$ , d'une ampoule, d'un thermomètre et d'un agitateur magnétique, on introduit 4,04 g (2,6 mmole) de  $\text{POCl}_3$  et 0,06 g (0,5 mmole) de  $\text{AlCl}_3$ . On chauffe le ballon à 95 °C et on agite. Ensuite le 3-pentadécylphénol **2** (4 g, 1,3 mmole) dissous dans 25 ml de toluène est ajouté goutte à goutte. Lorsque l'addition est finie, on continue de chauffer pendant 1 h. après refroidissement, le produit obtenu est filtré pour éliminer le catalyseur et le toluène est évaporé sous pression réduite. On obtient 3,94 g d'un liquide brun **27**. Rdt = 71 %.



**27**

IR : 2925 et 2854 ( $\nu_{\text{as,s}}\text{CH}_2$ ) ; 1610 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aromatique) ; 1311 ( $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ ) ; 979 ( $\nu_{\text{P}-\text{O}-\text{C}}$ ) ; 585 ( $\nu_{\text{P}-\text{Cl}}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10) ; 1,26 (m, 24H,  $12\text{CH}_2$ , H-9) ; 1,61 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-8) ; 2,63 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7) ; 7,11(m, 3H, H-2, 4, 6) ; 7,32 (t, 1H, H-5).

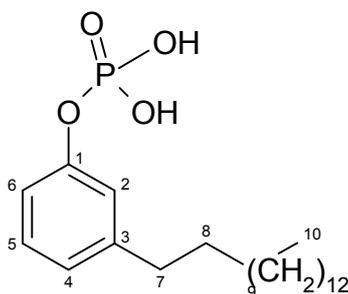
RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 14,3 (C-10) ; 23,5-35,7 (C-7, 8, 9) ; 117,5 (C-6) ; 120,4 (C-2) ; 127,2 (C-4) ; 129,9 (C-5) ; 145,7 (C-3) ; 149,7 (C-1).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 3,89.

## 2.21. Monophosphate de (3-pentadécyl)phényle 28

Dans un ballon de 100 ml muni d'un agitateur, on introduit 3,3 g (7 mmole) du dérivé chloré **27**, 9,9 ml de  $\text{HCl}$  1 M, 33 ml de THF et 13,2 ml d'eau distillée. On laisse l'hydrolyse se faire pendant une nuit à température ambiante sous agitation. La phase aqueuse est extraite à l'éther éthylique, puis séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et filtrée. Le solvant est évaporé sous pression réduite. On

obtient 2,90 g d'un solide marron. Ce produit peut être purifié par recristallisation dans le toluène, on obtient alors des cristaux blancs **28**. Rdt = 95 %. F = 74 °C.

**28**

IR : 2918 et 2850 ( $\nu_{\text{as,s}}\text{CH}_2$ ) ; 2000-3600 ( $\nu\text{P}(\text{OH})_2$ ) ; 1020 ( $\nu\text{P-O}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,89 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ , H-10) ; 1,26 (m, 24H,  $12\text{CH}_2$ , H-9) ; 1,55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-8) ; 2,52 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ , H-7) ; 6,96 (m, 3H, H-2, 4, 6) ; 7,11 (t, 1H, H-5) ; 8,95 (s, 2H, OH).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 14,3 (C-10) ; 22,9-35,9 (C-7, 8, 9) ; 117,5 (C-6) ; 120,4 (C-2) ; 125,5 (C-4) ; 129,5 (C-5) ; 145,3 (C-3) ; 150,4 (C-1).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : -3,52.

SMHR : 385,250586 (masse calculée : 385,250773).

Analyse élémentaire : C : 65,45 ; H : 9,75 ; O : 16,60 ; P : 8,02. Calculée : C : 65,60 ; H : 9,70 ; O : 16,64 ; P : 8,06.

### 3. PRÉPARATION DES COUCHES SAM

#### 3.1.1. Supports

Les wafers de Si polis sur une face sont fournis par Micropolish : diamètre de  $100 \pm 0,3$  mm.

Les wafers de Si polis double face sont fournis par A.C.M. (78640 Villiers St. Frédéric) : diamètre de  $50,8 \pm 0,3$  mm, épaisseur de  $500 \pm 25$   $\mu\text{m}$ .

Les supports d'oxyde d'aluminium sont obtenus par évaporation d'Al sur wafer de silicium<sup>316</sup>.

#### 3.1.2. Préparation des surfaces

Les supports sont nettoyés et séchés juste avant le greffage. Tous les supports taillés (1x1 cm) sont dégraissés successivement avec de l'hexane, de l'acétone, et du méthanol, et traité par une solution d'Hellmanex<sup>®</sup> 1 % durant 7 min dans le but de nettoyer et développer des fonctions hydroxyle. Les supports sont ensuite rincés plusieurs fois avec de l'eau Milli-Q et séchés à 120 °C pendant 3 h.

#### 3.1.3. Greffages des dérivés siliciés

Les plaques sont trempées dans des solutions des agents de couplage **4**, **19**, **28** ou **OTES** ( $10^{-4}$  M ou  $5 \times 10^{-4}$  M dans le toluène distillé) à 25 °C pendant 16 h (ou 24 h dans le cas de **OTES**). Dans le cas des dérivés siliciés, deux gouttes d'acide acétique ont été ajoutées dans la solution pour avoir un pH = 4. Ensuite, les plaques sont sorties de la solution, rincées plusieurs fois avec du toluène distillé, séchées puis chauffées à 120 °C pendant 2 h.

*Remarque : nous avons observé que le chauffage final des couches permettait d'obtenir une meilleure reproductibilité de l'angle de contact et une valeur très stable dans le temps.*

## Bibliographie

- <sup>1</sup> K. Nakanishi, dans *Comprehensive natural products chemistry*, vol. 1 polyketides and other secondary metabolites including fatty acids and their derivatives (Eds. : D. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn, U. Sankawa), Elsevier, Amsterdam, **1999**, p. xxiii.
- <sup>2</sup> M. Poliakoff, P. Anastas, *Nature* **2001**, *413*, 257.
- <sup>3</sup> P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, London, **1998**.
- <sup>4</sup> J. Kumanotani, dans *Polymer application of renewable resource materials*, Polymer Science and Technology Series, vol. 17 (Eds. : C. E. Carraher, Jr., L. H. Sperling), Plenum, New York, **1983**, p. 225.
- <sup>5</sup> J. H. de Beer, M. J. McDermott, *The economic value of non-timber forest products in southeast Asia*, NC-IUCN, **1996**.
- <sup>6</sup> *Forest communities in the third millenium: linking research, business, and policy toward a sustainable non-timber forest product sector*, NTFP conference proceeding (Eds. : I. Davidson-Hunt, L. C. Duchesne, J. C. Zasada), Kenora, Ontario, Canada, October 1-4, **1999**.
- <sup>7</sup> J. S. Aggarwal, *J. Colour Soc.* **1975**, *14*, 1-9.
- <sup>8</sup> *Id.*, *ibid.* **1976**, *15*, 14-25.
- <sup>9</sup> R. Oshima, J. Kumanotani, *Rev. Latinoamer. Quim.* **1988**, *19*, 121-128.
- <sup>10</sup> D. M. Snyder, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 977-980.
- <sup>11</sup> J. H. P. Tyman, dans *Sudies in natural products chemistry*, vol. 17: structure and chemistry, part D (Ed. : Atta-ur-Rahman), Elsevier, **1995**, p. 601.
- <sup>12</sup> A. Kozubek, J. H. P. Tyman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1-25.
- <sup>13</sup> M. Qin, O. Vogl, *Cellulose Chem. Technol.* **1995**, *29*, 533-542.
- <sup>14</sup> O. Vogl, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4327-4335.
- <sup>15</sup> M. C. Lubi, E. T. Thachil, *Des. Mon. Polym.* **2000**, *3*, 123-153.
- <sup>16</sup> S. Kobayashi, H. Uyama, R. Ikeda, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4754-4760.
- <sup>17</sup> *Organic coatings: science and technology*, vol. 1 : film formation, components and appearance (Eds. : Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, S. P. Pappas), Wiley, New York, 1<sup>ère</sup> édition, **1992**, chap. IX, p. 133.
- <sup>18</sup> G. K. Jennings, P. E. Laibinis, dans *Organic coatings for corrosion control*, ACS Symposium Series 689 (Ed. : G. P. Bierwagen), Washington DC, **1998**, Chap. 33, p. 409.
- <sup>19</sup> H. Itokawa, N. Totsuka, K. Nakahara, J-P. Lepoittevin, Y. Asakawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 3016-3020.
- <sup>20</sup> I. Kubo, M. Kim, K. Naya, S. Komatsu, Y. Yamagiwa, K. Ohashi, Y. Samamoto, S. Hirakawa, T. Kamikawa, *Chem. Lett.* **1987**, 1101-1104.
- <sup>21</sup> R. Grazzini, D. Hesk, E. Heining, G. Hildenbrandt, C. C. Reddy, D. Cox-Fosre, J. Medford, R. Craig, R. O. Mumma, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1991**, *176*, 775-780.
- <sup>22</sup> H. S. Lee, H. R. Ko, S. Y. Ryu, W. K. Ho, B. Y. Kim, S. C. Ahn, T. I. Mheen, J. S. Ahn, *Planta Med.* **1997**, *63*, 266-268.
- <sup>23</sup> I. Kubo, H. Muroi, A. Kubo, *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 9-17.
- <sup>24</sup> S. V. Shobha, C. S. Ramadoss, B. Ravindranath, *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 1755-1757.

- <sup>25</sup> W. Lytollis, R. T. Scannell, H. An, V. S. Murty, K. S. Reddy, J. R. Barr, S. M. Hecht, *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12683-12690.
- <sup>26</sup> U. S. Singh, R. T. Scannell, H. An, VB. J. Carter, S. M. Hecht, *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12691-12699.
- <sup>27</sup> G. John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 715-718.
- <sup>28</sup> J. Ruokolainen, J. Tanner, O. Ikkala, G. Ten Brinke, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3532-3536.
- <sup>29</sup> J. Ruokolainen, M. Saariaho, O. Ikkala, G. Ten Brinke, E. L. Thomas, M. Torkkeli, R. Serimaa, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1152-1158.
- <sup>30</sup> R. Mäkinen, J. Ruokolainen, M. Saariaho, O. Ikkala, K. de Moel, G. Ten Brinke, W. De Odorico, M. Stamm, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3441-3446.
- <sup>31</sup> R. Mäki-Ontto, K. de Moel, W. de Odorico, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 117-121.
- <sup>32</sup> K. de Moel, R. Mäki-Ontto, M. Stamm, O. Ikkala, G. Ten Brinke, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2892-2900.
- <sup>33</sup> R. Saito, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4299-4301.
- <sup>34</sup> S. B. Mhaske, R. V. Bhingarkar, M. B. Sabne, R. Mercier, S. P. Vernekar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 627-635.
- <sup>35</sup> V. Subramanian, W. J. Van Ooij, dans *Silanes and other coupling agents* (Ed. : K. L. Mittal), VSP, Zeist, Pays-Bas, **2000**, vol. 2, p. 159.
- <sup>36</sup> P. R. Undehill, D. L. Duquesnay, *ibid.*, p. 149.
- <sup>37</sup> G. D. Davis, P. L. Whisnant, J. D. Venables, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1995**, *9*, 433-442.
- <sup>38</sup> J. D. Venables, *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 2431-2453.
- <sup>39</sup> W. J. Van Ooij, T. Child, *Chemtech* **1998**, 26-35.
- <sup>40</sup> Y. Jang, E. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 585-593.
- <sup>41</sup> J. Kumanotani, *Progr. Org. Coat.* **1998**, *34*, 135-146.
- <sup>42</sup> J. D. Mitchell, dans *Study of plants and people: advances in economic botany* (Eds. : G. T. Prance, M. J. Balick), New York Botanical Garden, New York, **1990**, vol. 8, p. 103.
- <sup>43</sup> E. Haslam, dans *Recent advances in phytochemistry: biochemistry of plant phenolics* (Ed. : T. Swain, J. B. Harborne, C. P. Van Sumere), Plenum Press : New York, 1979, vol. 12, p. 481.
- <sup>44</sup> T. K. Das, D. Das, B. N. Guru, K. N. Das, S. Lenka, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **1998**, *37*, 427-435.
- <sup>45</sup> Y. Kamiya, T. Miyakoshi, *J. Oleo Sci.* **2001**, *50*, 865-874.
- <sup>46</sup> R. Obataya, K. Umemura, M. Norimoto, Y. Ohno, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 1727-1732.
- <sup>47</sup> H. Baer, M. Hooton, H. Foles, A. Wu, F. Schaub, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 799-802.
- <sup>48</sup> L. T. Phai, T. V. Dieu, T. N. Kim, P. Q. Tho, *Tap chi Hoa hoc* **1995**, *33*, 16-20.
- <sup>49</sup> Y. Kamiya, W. Saito, T. Miyakoshi, *J. Oleo Sci.* **2002**, *51*, 473-483.
- <sup>50</sup> J. Kumanotani, *Kagaku To Kogyo* **1983**, *36*, 151-154.
- <sup>51</sup> N. Niimura, Y. Kamiya, T. Sato, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **1998**, *47*, 171-178.
- <sup>52</sup> T. V. Dieu, T. Phuong Hoa, B. Chuong, *Tap chi Hoa hoc* **1991**, *29*, 1-3.
- <sup>53</sup> M. Gross, H. Baer, H. M. Fales, *Phytochemistry* **1975**, *14*, 2263-2266.
- <sup>54</sup> W. T. Gillis, *Rhodora* **1971**, *73*, 72, 161, 370, 465.
- <sup>55</sup> A. F. Fisher, *Contact Dermatitis*, Lea & Febiger, Philadelphia, Pa, **1986**, *59*, 220-223, 244-245.

- <sup>56</sup> a) C. Benezra, *Plant contact dermatitis* B. C. Decker Saint Louis, C. V. Mosby, Toronto, **1985**. b) Y. Sell, C. Benezra, B. Guérin, *Plantes et réactions cutanées*, J. Libbey Eurotext, Varennes en Argonne, **2002**.
- <sup>57</sup> *Plant dermatitis, clinics in dermatology* (Eds. : J. D. Guin, J. H. Beaman), Lipincott, Philadelphia, Pa, **1986**, 137, 175.
- <sup>58</sup> W. P. Armstrong, W. L. Epstein, *Herbalgram* **1995**, *34*, 36-42.
- <sup>59</sup> S. Billets, J. C. Craig, Jr., M. D. Corbett, J. F. Vickery, *Phytochemistry* **1976**, *15*, 533-535.
- <sup>60</sup> P. D. Adawadkar, M. A. El Sohly, *Phytochemistry* **1983**, *22*, 1280-1281.
- <sup>61</sup> H. S. Mason, *J. Amer. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1538-1540.
- <sup>62</sup> H. S. Mason, *J. Amer. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1156-1158.
- <sup>63</sup> H. S. Mason, *J. Amer. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 418-420.
- <sup>64</sup> M. Martinez, *Las plantas medicinales de Mexico*, Editorial Botas, D. F. Mexico, 6<sup>ème</sup> édition, **1989**, p. 411.
- <sup>65</sup> J. F. Rivero-Cruz, D. Chavez, B. H. Bautista, A. L. Anaya, R. Mata, *Phytochemistry* **1997**, *45*, 1003-1008.
- <sup>66</sup> W. A. Ayer, L. M. Browne, S. H. Lovell, *Phytochemistry* **1983**, *22*, 2267-2271.
- <sup>67</sup> C. Bandyopadhyay, A. S. Gholap, V. R. Mamdapur, *J. Agric. Food Chem.* **1985**, *33*, 377-379.
- <sup>68</sup> V. Amico, D. Biondi, F. Consulo, G. Ruberto, *J. Nat. Prod.* **1990**, *53*, 1379-1382.
- <sup>69</sup> I. Izzo, S. De Caro, F. De Riccardis, A. Spinella, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3975-3978.
- <sup>70</sup> R. Majima, *Chem. Ber.* **1922**, *55B*, 172-191.
- <sup>71</sup> Y. Du, Y. Yamauchi, R. Oshima, J. Kumanotani, *Chem. Commun.* **1985**, 630-631.
- <sup>72</sup> Y. Yamauchi, R. Oshima, J. Kumanotani, *J. Chromatogr.* **1982**, *243*, 71-84.
- <sup>73</sup> B. Loev, C. R. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6095-6098.
- <sup>74</sup> Y. Furukawa, Y. Yamigawa, T. Kamikawa, *Chem. Commun.* **1986**, 1234-1235.
- <sup>75</sup> T. Miyakoshi, H. Kobuchi, N. Niimura, Y. Yoshihiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2560-2562.
- <sup>76</sup> H. Halim, H. D. Locksley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1980**, 2331-2337.
- <sup>77</sup> T. Miyakoshi, H. Togashi, *Synthesis* **1990**, 407-410.
- <sup>78</sup> E. Wenkert, M. E. Alonzo, B. L. Buckwalter, E. L. Sanchez, *J. Amer. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2021-2029.
- <sup>79</sup> M. V. Sargent, S. Wangchareontrakul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 431-439.
- <sup>80</sup> M. V. Sargent, S. Wangchareontrakul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 1429-1434.
- <sup>81</sup> T. Miiyakoshi, Y. Du, J. Kumanotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1054-1056.
- <sup>82</sup> L. S. Kiong, J. H. P. Tyman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1981**, 1942-1952.
- <sup>83</sup> E. Wenkert, *Heterocycles* **1980**, *14*, 1703-1708.
- <sup>84</sup> A. Jefferson, S. Wangchareontrakul, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 605-614.
- <sup>85</sup> H. Haroen, H. D. Locksley, J. J. Memon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1980**, 2331-2337.
- <sup>86</sup> G. P. Ng, C. R. Dawson, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3205-3208.
- <sup>87</sup> Y. Du, R. Oshima, Y. Yamauchi, J. Kumanotani, T. Miyakoshi, *Phytochemistry* **1986**, *25*, 2211-2218.
- <sup>88</sup> O. Hashimoto, K. Minami, *Mokuzai Gakkaishi* **1980**, *26*, 49-53.
- <sup>89</sup> O. Watanabe, K. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1999**, 113-121.
- <sup>90</sup> P. D. Adawadkar, M. A. El Sohly, *Phytochemistry* **1983**, *22*, 1281-1283.
- <sup>91</sup> M. A. El Sohly, C. E. Turner, *J. Pharm. Sci.* **1980**, *69*, 587-589.
- <sup>92</sup> Y. Furukawa, Y. Yamagiwa, T. Kamikawa, *Chem. Commun.* **1986**, 1234-1235.
- <sup>93</sup> J. H. P. Tyman, N. Visani, *Chem. Phys. Lipids* **1997**, *85*, 157-174.

- <sup>94</sup> K. Nagase, T. Miyakoshi, *Toso To Toryo* **1998**, 574, 30-41.
- <sup>95</sup> K. Nagase, T. Miyakoshi, *Toso To Toryo* **1998**, 577, 39-51.
- <sup>96</sup> W. F. Symes, C. R. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2959-2963.
- <sup>97</sup> K. Okusa, T. Miyakoshi, C. L. Chen, *Holzforschung* **1996**, 50, 15-23.
- <sup>98</sup> C. R. Dawson, D. Wasserman, H. Keil *J. Amer. Chem. Soc.* **1946**, 68, 534-535.
- <sup>99</sup> W. R. Boehme, *J. Amer. Chem. Soc.* **1960**, 82, 498-499.
- <sup>100</sup> K. S. Gates, dans *Comprehensive natural products chemistry*, vol. 7 DNA and aspects of molecular biology (Eds. : D. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn, E. T. Kool), Elsevier, Amsterdam, **1999**, p. 491.
- <sup>101</sup> I. Ghosh, S. Yao, J. Chimielewski, *ibid.*, p. 477.
- <sup>102</sup> E. S. Watson, S. Edna, J. C. Murphy, P. W. Wirth, M. A. El Sohly, P. Skierkowski, *J. Pharm. Sci.* **1981**, 70, 785-789.
- <sup>103</sup> P. Skierkowski, M. A. El Sohly, E. C. Harland, B. S. King, J. C. Murphy, E. S. Watson, *J. Pharm. Sci.* **1981**, 70, 829-830.
- <sup>104</sup> M. A. El Sohly, P. D. Adawadkar, D. A. Benigni, E. S. Watson, T. L. Little, *J. Med. Chem.* **1986**, 29, 606-611.
- <sup>105</sup> P.-L. Wu, S.-B. Lin, C.-P. Huang, R. Y.-Y. Chiou, *J. Nat. Prod.* **2002**, 65, 1719-1721.
- <sup>106</sup> I. Kubo, S. Komatsu, M. Ochi, *J. Agric. Food Chem.* **1986**, 34, 418-421.
- <sup>107</sup> M. Himejima, I. Kubo, *J. Agric. Food Chem.* **1991**, 39, 970-973.
- <sup>108</sup> A. Laurens, C. Fourneau, R. Hocquemiller, A. Cavé, C. Bories, P. M. Loiseau, *Phyt. Ther. Res.* **1997**, 11, 145-146.
- <sup>109</sup> N. M. Goudgaon, J. B. Lamture, U. R. Nayak, *Indian Drugs* **1985**, 22, 556-560.
- <sup>110</sup> M. A. Indap, R. Y. Ambaye, S. V. Gokhale, *Indian J. Physiol. Pharmacol.* **1983**, 27, 83-91.
- <sup>111</sup> K. S. Nagabhushana, S. Umamaheshwari, F. E. Tocoli, S. K. Prabhu, I. R. Gree, C. S. Ramadoss, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2002**, 17, 255-259.
- <sup>112</sup> H. Yoshida, *J. Chem. Soc.* **1883**, 43, 472-486.
- <sup>113</sup> a) G. Bertrand, *C.R. Acad. Sci.* **1894**, 118, 1215-1218. b) *Id.*, *ibid.* **1897**, 124, 1032 et 1355.
- <sup>114</sup> T. Majima, T. Cho, *Tokyo Chem. Soc.* **1907**, 28, 1225.
- <sup>115</sup> a) D. Keilin, T. Mann, *Nature* **1939**, 143, 23-24. b) *Id.*, *Ibid.* **1940**, 145, 304.
- <sup>116</sup> G. Brooks, *Laque d'Indochine. Rhus succedanea. la laccase et le laccol*, Hermann & Cie, Paris, **1934**.
- <sup>117</sup> G. Brooks, *Bulletin économique de l'Indochine*, Imprimerie d'Extrême-Orient, Hanoi, Vietnam, **1905**, 599.
- <sup>118</sup> a) A. Tissières, *Nature* **1948**, 162, 340-341. b) *Id.*, *Ibid.* **1949**, 163, 480.
- <sup>119</sup> R. Majima, *Chem. Ber.* **1915**, 48, 1593-1597.
- <sup>120</sup> N. G. Lewis, L. B. Davin, dans *Comprehensive natural products chemistry*, vol. 3 carbohydrates and their derivatives including tannins, cellulose and related lignins (Eds. : D. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn, B. M. Pinto), Elsevier, London, **1999**, p. 618.
- <sup>121</sup> E. Agostinelli, L. Cervoni, A. Giartosio, L. Morpurgo, *Biochem. J.* **1995**, 336, 697-702.
- <sup>122</sup> L. E. Andreasson, R. Branden, B. Reinhammar, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, 438, 370-379.
- <sup>123</sup> T. Sakurai, J. Takahashi, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, 1248, 370-379.
- <sup>124</sup> N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, T. Higuchi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, 37, 199-209.
- <sup>125</sup> N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, T. Higuchi, *Int. J. Polym. Anal. Character.* **1998**, 4, 309-322.

- <sup>126</sup> E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, G. Brunow, P. Pietikainen, P. Rummakko, dans *Green chemistry, challenging perspectives* (Eds. : P. Tundo, P. T. Anastas), Oxford University Press, Oxford, **2000**, p 21.
- <sup>127</sup> B. R. Brown, S. M. Bocks, dans *Enzyme chemistry of phenolic compounds* (Ed. : J. B. Pridham), Pergamon Press, Oxford, **1963**.
- <sup>128</sup> P. Capdevielle, M. Maumy, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1577-1580.
- <sup>129</sup> N. Hakulinen, L. -L. Kiiiskinen, K. Kruus, M. Saloheimo, A. Paananen, A. Koivula, J. Rouvinen, *Nat. Struct. Biol.* **2002**, 9, 601-605.
- <sup>130</sup> V. Ducros, A. M. Brzozowski, K. S. Wilson, S. H. Brown, P. Østergaard, P. Schneider, D. S. Yaver, A. H. Pedersen, G. J. Davies, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 310-316.
- <sup>131</sup> N. Niimura, T. Miyakoshi, *Surf. Int. Anal.* **2000**, 29, 381-385.
- <sup>132</sup> P. D. McDonald, G. A. Hamilton, dans *Mechanism of phenolic oxidative coupling reactions, oxidation in organic chemistry* (Ed. : W. S. Trahanovsky), Academic Press, New York, **1973**, p. 97.
- <sup>133</sup> T. Nakamura, *Biochim. Biophys. Acta* **1958**, 30, 44-52.
- <sup>134</sup> N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, T. Higuchi, *Archeometry* **1999**, 41, 137-149.
- <sup>135</sup> K. Nagase, T. Miyakoshi, *Toso Kogaku* **1997**, 32, 422-441.
- <sup>136</sup> R. Oshima, Y. Yamauchi, C. Watanabe, J. Kumanotani, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2613-2624.
- <sup>137</sup> I. Shiihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 3129-3136.
- <sup>138</sup> L. J. Mathias, C. M. Lewis, *Macromolecules* **1993**, 26, 4070-4071.
- <sup>139</sup> F. Tronc, L. Lestel, S. Boileau, *Polym. Prepr.* **1998**, 39, 583-584.
- <sup>140</sup> T. M. Dao, Thèse, Université Bordeaux 1, 2002.
- <sup>141</sup> R. P. Lutz, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 205-247.
- <sup>142</sup> F. E. Zeigler, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1423-1452.
- <sup>143</sup> B. Jursic, *Tetrahedron* **1988**, 44, 6677-6680.
- <sup>144</sup> G. Foulard, T. Brigaud, C. Portella, *Tetrahedron* **1996**, 52, 6187-6200.
- <sup>145</sup> E. Koyama, G. Yang, K. Hiratani, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8111-8116.
- <sup>146</sup> K. Hiratani, K. Kasuga, M. Goto, H. Uzawa, *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12677-12678.
- <sup>147</sup> H. Ito, A. Sato, T. Taguchi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4815-4818.
- <sup>148</sup> E. Haslam, *Shikimic acid : metabolism and metabolites*, Wiley, New York, **1993**.
- <sup>149</sup> M. P. Meyer, A. J. DelMonte, D. A. Singleton, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10865-10874.
- <sup>150</sup> W. N. White, C. D. Slater, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3631-3638. Voir aussi les références citées.
- <sup>151</sup> E. N. Marvell, J. L. Stephenson, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 676.
- <sup>152</sup> W. N. White, W. K. Fife, *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3846-3853.
- <sup>153</sup> F. C. Gozzo, S. A. Fernandes, D. C. Rodrigues, M. N. Eberlin, A. J. Marsioli, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5493-5499.
- <sup>154</sup> F. M. Sonnenberg, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3166-3167.
- <sup>155</sup> G. V. M. Sharma, A. Ilangoan, P. Sreenivas, A. K. Mahalingan, *Synlett* **2000**, 5, 615-618.
- <sup>156</sup> T. B. Desai, S. P. Potnis, J. S. Aggarwal, *Paintindia* **1976**, 11-17.
- <sup>157</sup> R. Amorati, O. A. Attanasi, B. El Ali, P. Philippone, G. Mele, R. Spadavecchia, G. Vasapollo, *Synthesis* **2002**, 18, 2749-2755.

- <sup>158</sup> J. A. Elings, R. S. Downing, R. A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **1995**, *94*, 487-494.
- <sup>159</sup> R. A. Sheldon, J. A. Elings, S. K. Lee, H. E. B. Lempers, R. S. Downing, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *134*, 129-135.
- <sup>160</sup> A. L. Pincok, J. A. Pincok, R. Stefanova, *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9768-9778.
- <sup>161</sup> K. Pitchumani, M. Warriar, V. Ramamurthy, *J. Amer. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9428-9429.
- <sup>162</sup> U. Nubbemeyer, *Synthesis* **2003**, *7*, 961-1008.
- <sup>163</sup> M. Hiersemann, L. Abrahams, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *9*, 1461-1471.
- <sup>164</sup> J. M. Bruce, Y. Roshan-Ali, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2677-2979.
- <sup>165</sup> J. Borgulya, H. J. Hansen, R. Barner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2444-2445.
- <sup>166</sup> A. Jefferson, F. Scheinmann, *Quart. Rev.* **1968**, *22*, 390-420.
- <sup>167</sup> W. D. Ollis, R. Somanathan, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* **1974**, 494-496. Voir aussi références citées.
- <sup>168</sup> S. N. Kilenyi, J. M. Mahaux, E. Van Durme, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2591-2594.
- <sup>169</sup> M. Hayashi, K. Hiratani, S-I. Kina, M. Ishii, K. Saigo, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6211-6214.
- <sup>170</sup> J. N. Rupavani, V. Vijayalakshmi, B. S. Sitaramam, N. Krishnamurti, *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 863-869.
- <sup>171</sup> V. G. S. Box, P. Meleties, *Heterocycles* **1998**, *48*, 2173-2183.
- <sup>172</sup> O. O. De A. Lima, R. Braz-Filho, *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 235-238.
- <sup>173</sup> E. P. Plueddemann, brevet FR 1 387 338, **1965**.
- <sup>174</sup> N. D. Ghatge, R. S. Khisti, *J. Polym. Mater.* **1989**, *6*, 145-149.
- <sup>175</sup> S. Okuse, K. Tomiyoshi, T. Shiobara, brevet JP 09 216 939, **1997**.
- <sup>176</sup> T. Shiobara, K. Futatsumori, S. Okuse, T. Aoki, M. Wakao, S. Ino, brevet US 5 336 786, **1994**.
- <sup>177</sup> T.C. Kendrick, B. Parbhoo, W. J. White, dans *The chemistry of organic silicon compounds* (Eds. : S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, GB, **1989**, vol. 2, chap. 21, p. 1289.
- <sup>178</sup> R. Drake, I. MacKinnon, R. Taylor, dans *The chemistry of organic silicon compounds* (Eds. : Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, GB, **1998**, vol. 2, part 3, p. 2217.
- <sup>179</sup> *Siloxane polymers* (Eds. : S.J. Clarson, J.A. Semlyen), PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1993**.
- <sup>180</sup> M.J. Owen, dans *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, John Wiley & Sons, New York, NJ, 4<sup>ème</sup> édition, **1991**, vol. 21, p. 217.
- <sup>181</sup> *The analytical chemistry of silicones* (Ed. : A. Lee Smith), John Wiley & Sons, New York, NJ, **1991**.
- <sup>182</sup> A. Tomanek, *Silicones & industrie. Guide pratique* (Ed. : Wacker Chemie), Polytechnica, Paris, **1995**.
- <sup>183</sup> *Organic Coatings* (Eds. : Z. W. Wicks, Jr, F. N. Jones, S. Pappas), John Wiley & Sons, New York, NJ, **1992** vol. 1, chap. 13, p. 212.
- <sup>184</sup> A. Thomas, *Surface coatings*, Chapman et Hall, Londres, 3<sup>ème</sup> édition, **1993**, vol. 1, chap. 13, p. 198.
- <sup>185</sup> J. Grobe, dans *Organosilicon chemistry II, From molecules to materials* (Eds. : N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, Allemagne, **1996**, p. 591.
- <sup>186</sup> G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4367-4373.
- <sup>187</sup> A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- <sup>188</sup> T. Nakatsuka, H. Kawasaki, I. Katushiko, S. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 259-269.
- <sup>189</sup> H. Lee, L. J. Keeplay, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *J. Amer. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618-620.
- <sup>190</sup> W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **1996**, *12*, 6429-6435.

- <sup>191</sup> M. Duprat, A. Shiri, Y. Derbali, N. Pébère, dans *Electrochemical methods, corrosion research materials science forum*, vol. 8 (Ed. : M. Duprat), Trans Tech., Aedermannsdorf, Suisse, **1984**, p 267.
- <sup>192</sup> R. A. Moss, K. G. Ragunathan, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3275-3278.
- <sup>193</sup> G. M. Blackburn, D. Ingleson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1980**, 1150-1153 et références citées.
- <sup>194</sup> T. Shono, Y. Matsumura, K. Tsubata, Y. Sugihara, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4508-4511.
- <sup>195</sup> R. Antony, C. K. S. Pillai, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 2129-2135.
- <sup>196</sup> C. K. S. Pillai, V. S. Prasad, J. D. Sudha, S. C. Bera, A. R. R. Menon, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *41*, 2487-2493.
- <sup>197</sup> S. Sreelatha, T. Prasada Rao, C. S. Narayanan, A. D. Damoran, *Anal. Lett.* **1993**, *26*, 573-591.
- <sup>198</sup> R. K. Paul, C. K. S. Pillai, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1354-1367.
- <sup>199</sup> H. Orloff, C. Worrel, F. Markley, *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 727-734.
- <sup>200</sup> F. Sinapi, J. Dehalle, Z. Mekhalif, *Mater. Sci. Eng.* **2002**, *22*, 345-353.
- <sup>201</sup> R. P. Winkler, E. Arpac, H. Schirra, S. Sepeur, I. Wegner, H. Schmidt, *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 209-211.
- <sup>202</sup> J. Naciri, J. Y. Fang, M. Moore, D. Shenoy, C. S. Dulcey, R. Shashidar, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3288-3295.
- <sup>203</sup> J. Choi, M. Kawaguchi, T. Kato, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7574-7576.
- <sup>204</sup> M. Muthukumar, C. K. Ober, E. L. Thomas, *Science* **1997**, *277*, 1225.
- <sup>205</sup> A. Shimojima, K. Kuroda, *Langmuir* **2000**, *18*, 1144-1149.
- <sup>206</sup> A. Shimojima, N. Umeda, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3610-3616.
- <sup>207</sup> A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodén, *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 1403-1419.
- <sup>208</sup> F. Ben, B. Boury, R. J. P. Corriu, V. Le Strat, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3249-3252.
- <sup>209</sup> B. Boury, R. J. P. Corriu, *Chem. Org. Silic. Comp.* **2001**, *3*, 565-540.
- <sup>210</sup> J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, *Chemistry* **2003**, *9*, 1594-1599.
- <sup>211</sup> Y. Lu, H. Fan, C. J. Brinker, T. L. Ward, T. Reiker, *Nature* **1999**, *398*, 223-226.
- <sup>212</sup> Y. Lu, G. Cao, R. P. Kale, S. Prabakar, G. P. López, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1223-1229.
- <sup>213</sup> H. Fan, H. R. Bentley, K. R. Kathan, P. Clem, Y. Lu, C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 79-83.
- <sup>214</sup> H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. T. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. P. López, C. J. Brinker, *Nature* **2000**, *405*, 56-60.
- <sup>215</sup> Y. Lu, N. Doke, H. Fan, D. Loy, R. Assink, C. J. Brinker, *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5258-5261.
- <sup>216</sup> C. Tsai, S. Tam, S. Y. Lu, C. J. Brinker, *J. Membr. Sci.* **2000**, *169*, 255-268.
- <sup>217</sup> A. Sellinger, P. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, C. J. Brinker, *Nature* **1998**, *394*, 256.
- <sup>218</sup> C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.
- <sup>219</sup> V. Chechik, R. M. Crooks, C. M. J. Stirling, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1161-1171.
- <sup>220</sup> N. Garg, E. Carrasquillo-Molina, T. R. Lee, *Langmuir* **2002**, *18*, 2717-2726.
- <sup>221</sup> N. J. Simmons, K. O. Aileen Chin, J. A. Harnisch, B. Vaidya, W. S. Trahnovsky, M. D. Porter, R. J. Angelici, *J. Elec. Anal. Chem.* **2000**, *482*, 178-187.
- <sup>222</sup> R. V. Duevel, R. M. Corn, M. D. Liu, C. R. Leidner, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 468-473. Voir aussi références citées.
- <sup>223</sup> F. Ben, B. Boury, R. J. P. Corriu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1081-1084.
- <sup>224</sup> G. Guerrero, M. Mehring, P. H. Mutin, F. Dahan, A. Vioux, *Dalton Trans.* **1999**, 1537-1538.
- <sup>225</sup> G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1268-1472.

- <sup>226</sup> M. Mehring, G. Guerrero, F. Dahan, P. H. Mutin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3325-3332.
- <sup>227</sup> J. P. Bezombes, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1727-1734.
- <sup>228</sup> R. Frantz, M. Granier, J. O. Durand, G. F. Lanneau, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9115-9117.
- <sup>229</sup> M. Granier, G. F. Lanneau, J. Moineau, P. Girard, M. Ramonda, *Langmuir* **2003**, *19*, 2691-2695.
- <sup>230</sup> H. Benhamza, P. Barboux, A. Bouhaouss, F. A. Josien, J. Livage, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 681-684.
- <sup>231</sup> G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, R. Vivani, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 291-303.
- <sup>232</sup> E. P. Plueddemann, *Silane coupling agents*, Plenum Press, New York, 2<sup>ème</sup> édition, **1991**, Chap. 2.
- <sup>233</sup> C. G. Lugmair, T. Don Tilley, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1821-1826.
- <sup>234</sup> A. K. Bhattacharya, G. Thygarajan, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415-430.
- <sup>235</sup> F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 313-326.
- <sup>236</sup> E. P. Plueddemann, *J. Adhes.* **1970**, *2*, 184-201.
- <sup>237</sup> F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 386-388.
- <sup>238</sup> J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 607-632.
- <sup>239</sup> H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, O. Takai, *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34*, 550-554.
- <sup>240</sup> J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, F. Rondelez, *Langmuir* **1994**, *10*, 4367-4373.
- <sup>241</sup> R. R. Rye, *Langmuir* **1997**, *13*, 2588-2590.
- <sup>242</sup> K. Iimura, Y. Nakajima, T. Kato, *Thin Solid Films* **2000**, *379*, 230-239.
- <sup>243</sup> J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T. T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, H. Yu, *Langmuir* **1987**, *3*, 932-950.
- <sup>244</sup> J. Sagiv, *J. Amer. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92-98.
- <sup>245</sup> K. V. P. M. Shafi, A. Ulman, X. Yan, Nan-Loh Yang, M. Himmelhaus, M. Grunze, *Langmuir* **2001**, *17*, 1726-1730.
- <sup>246</sup> M. Pursch, D. L. Vanderhart, L. C. Sander, X. Gu, T. Nguyen, S. A. Wise, D. A. Gajewski, *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6997-7011.
- <sup>247</sup> I. C. Stefan, D. A. Scherson, *Langmuir* **2000**, *16*, 5945-5948.
- <sup>248</sup> T. M. Owens, K. T., Nicholson, M. M. Banaszak Holl, S. Süzer, *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6800-6801.
- <sup>249</sup> a) B. Bennetau, J. Bousbaa, F. Choplin, brevet PCT 0100139, **2001**. b) B. Bennetau, J. Bousbaa, F. Choplin, E. Souteyrand, J. R. Martin, J.-P. Cloarec, brevet PCT 0100140, **2001**.
- <sup>250</sup> H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Amer. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389-9401.
- <sup>251</sup> K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid, F. Effenberger, *Langmuir* **1995**, *11*, 512-518.
- <sup>252</sup> J. Duchet, J. P. Chapel, B. Chabert, J. F. Gérard, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8264-8272.
- <sup>253</sup> D. L. Allara, A. N. Parikh, F. Rondelez, *Langmuir* **1995**, *11*, 2357-2360.
- <sup>254</sup> K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp, H. Fuchs, *Langmuir* **1995**, *11*, 2143-2150.
- <sup>255</sup> N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner, *J. Amer. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6136-6144.
- <sup>256</sup> S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5660-5661.
- <sup>257</sup> F. C. Schoonbeek, J. H. van Hesch, B. Wegewijs, D. B. A. Rep, M. P. de Haas, T. M. Klapwijk, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1393-1397.
- <sup>258</sup> J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J. L. Sauvajol, *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7957-7958.

- <sup>259</sup> A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir* **1999**, *15*, 3759-3766.
- <sup>260</sup> A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2000**, *16*, 7268-7274.
- <sup>261</sup> A. N. Parikh, M. A. Schivley, E. Koo, K. Seshadri, D. Aurentz, K. Mueller, D. L. Allara, *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3135-3143.
- <sup>262</sup> F. Buckel, F. Effenberger, C. Yan, A. Gölzhaüser, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 901-905.
- <sup>263</sup> M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, *10*, 3607-3614.
- <sup>264</sup> F. Choplin, Thèse Université Bordeaux 1, 2000.
- <sup>265</sup> S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5852-5861.
- <sup>266</sup> J. Gun, J. Sagiv, *J. Colloid Interf. Sci.* **1986**, *112*, 457-472.
- <sup>267</sup> K. M. R. Kallury, P. M. McDonald, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, *10*, 492-499.
- <sup>268</sup> J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J. F. Gérard, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, *Langmuir* **1997**, *13*, 2271-2278.
- <sup>269</sup> P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré, J. J. Benettar, *Langmuir* **1991**, *7*, 1647-1651.
- <sup>270</sup> D. L. Angst, G. W. Simmons, *Langmuir* **1991**, *7*, 2236.
- <sup>271</sup> A. V. Krasnoslobodtsev, S. N. Smirnov, *Langmuir* **2002**, *18*, 3181-3184.
- <sup>272</sup> A. N. Parikh, D. L. Allara, I. Ben Azouz, F. Rondelez, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7577-7590.
- <sup>273</sup> J. Gun, R. Iscovici, J. Sagiv, *J. Colloid Interf. Sci.* **1984**, *101*, 201-213.
- <sup>274</sup> K. Mathauer, C. W. Frank, *Langmuir* **1993**, *9*, 3002-3008.
- <sup>275</sup> S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 1074-1087.
- <sup>276</sup> C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 35-64.
- <sup>277</sup> D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747.
- <sup>278</sup> G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57-61.
- <sup>279</sup> G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1930-1933.
- <sup>280</sup> T. Kaijyama, K. Tanaka, S. R. Ge, A. Takahara, *Progr. Surf. Sci.* **1996**, *52*, 1.
- <sup>281</sup> T. Buffeteau, B. Desbat, J. M. Turlet, *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 380.
- <sup>282</sup> J. R. Ferrado, L. J. Basile, dans *Fourier transform infrared spectroscopy*, vol 3 (Eds. : L. A. Nafie, D. W. Vidrine), Academic Press, New York, **1982**, chap. 3, p. 8.
- <sup>283</sup> D. Blaudez, T. Buffeteau, B. Desbat, M. Orrit, J. M. Turlet, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 648-651.
- <sup>284</sup> T. Buffeteau, B. Desbat, J. Devaure, A. Salimi, J. M. Turlet, *J. Chem. Phys.* **1993**, *90*, 1871-1886.
- <sup>285</sup> G. Z. Sauerbrey, *Physik Verhandl.* **1957**, *8*, 113.
- <sup>286</sup> C. Lu, A. W. Czanderna, *Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances*, Elsevier, **1984**.
- <sup>287</sup> P. A. Heiney, K. Grüneberg, J. Fang, C. Dulcey, R. Shashidhar, *Langmuir* **2000**, *16*, 2651-2657. Voir aussi références citées.
- <sup>288</sup> S. Gauthier, Thèse Université Bordeaux 1, 1996.
- <sup>289</sup> T. Vaillant, J. Kattner, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Langmuir* **1999**, *15*, 5339-5346.
- <sup>290</sup> F. Rondelez, I. B. Azouz, D. L. Allara, A. N. Parikh, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7577-7590.
- <sup>291</sup> A. Sellinger, R. M. Laine, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1592-1593.
- <sup>292</sup> S. Garin, L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 473-482.

- <sup>293</sup> T. S. Chung, W. Y. Chen, Y. H. Lin, K. P. Pramoda, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38* 1449-1460.
- <sup>294</sup> M. Opalicki, J. M. Kenny, L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 1025-1037.
- <sup>295</sup> Z. H. Liu, *Thermoanalysis introduction*, Chemical Industry Publishing Co., Pékin, **1991**, p. 337.
- <sup>296</sup> R. B. Prime, *Thermal characterization of polymeric materials* (Ed. : E. A. Turi), Academic Press, San Diego, CA, 2<sup>ème</sup> édition **1997**, vol. 2, chap. 6 p. 1380.
- <sup>297</sup> V. L. Zvetkov, *Polymer* **2001**, *42*, 6687-6697.
- <sup>298</sup> S. Palaniappan, B. Sreedhar, S. M. Nair, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1227-1231.
- <sup>299</sup> E. M. Woo, J. C. Séféris, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *40*, 1237-1256.
- <sup>300</sup> M. Ghaemy, M. H. Riahy, *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 1207-1212.
- <sup>301</sup> C. C. M. Ma, M. S. Li, Y. D. Wu, Y. F. Su, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 523-531.
- <sup>302</sup> H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1072.
- <sup>303</sup> T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1881.
- <sup>304</sup> M. R. Keenan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1725-1734.
- <sup>305</sup> P. Walter, *J. Coat. Technol.* **1980**, *52*, 49.
- <sup>306</sup> M. A. Petrunin, A. P. Nazarov, Y. N. Mikhailovski, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 251-257.
- <sup>307</sup> A. M. Beccaria, L. Chiaruttini, *Corros. Sci.* **1999**, *41*, 885-899.
- <sup>308</sup> W. J. Van Ooij, D. Zhu, *Corrosion* **2001**, *57*, 413-427.
- <sup>309</sup> D. Landolt, *Traité des matériaux*, vol. 12 corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, **1993**, p. 5.
- <sup>310</sup> K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 19-22.
- <sup>311</sup> W. Funke, C. Carfagna, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **1984**, *67*, 102-105.
- <sup>312</sup> J. B. Enns, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28*, 2831-2846.
- <sup>313</sup> G. W. Walter, *Corros. Sci.* **1991**, *32*, 1041-1058.
- <sup>314</sup> I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddou, H. Takenouti, ASTM Special Technical Publication, **1981**, *727*, 150-166.
- <sup>315</sup> Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO, Université Bordeaux 1)
- <sup>316</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, UMR 5803 CNRS-Université Bordeaux 1.
- <sup>317</sup> S. Lazare, J. C. Soullignac, P. Fragnaud, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50*, 624.
- <sup>318</sup> R. Majima, J. Tahara, *Chem. Ber.* **1915**, *48*, 1606-1611.
- <sup>319</sup> H. J. Backer, N. H. Haack, *Rec. Trav. Chim.* **1938**, *57*, 225-232.

**Résumé** : De nouveaux agents de couplage organosiliciés et un nouveau polysiloxane fonctionnel possédant des groupes époxyde ont été synthétisés à partir du laccol et du cardanol *via* l'hydrosilylation des allyléthers et des produits de transposition de Claisen correspondants. Ces molécules ont conduit à des monocouches auto-assemblées qui ont été caractérisées par des mesures d'angles de contact, spectrométrie IR et AFM. La réticulation du polysiloxane en présence d'amine a été étudiée en DSC. De plus, les propriétés anticorrosion des matériaux ont été testées au moyen de mesures d'impédance électrochimique.

**Mots clés** : cardanol, laccol, hydrosilylation, transposition de Claisen, réticulation, anticorrosion, monocouche, SIE, PM-IRRAS, AFM.

**Summary**: New organosilicon coupling agents and functional polysiloxanes possessing epoxy groups have been synthesized by using abundant, natural resources of Vietnam, such as laccol or cardanol. The crosslinking of the polysiloxanes by polyamines has been studied by DSC. When the coupling agents were coated on aluminium or silicon substrates, self-assembled monolayers could be formed. They also led to varnishes and coatings for corrosion protection. The barrier properties of the films have been characterized by electrochemical impedance measurements.

**Keywords**: cardanol, laccol, hydrosilylation, Claisen rearrangement, crosslinking, anticorrosion, SAM, EIS, PM-IRRAS, AFM.

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique  
UMR 5802 CNRS-Université Bordeaux I  
351, cours de la Libération  
F-33405 Talence Cedex