

N° d'ordre : 4230



THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Maryline COSTA**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Polymères

**Synthèse de supports polymères et greffage de
ferrocène pour une application en tant que
batteries moléculaires**

Soutenue le 3 Mars 2011

Après avis de :

M. P. CHAUMONT
M. C. CHEVROT

Professeur, Université Lyon 1
Professeur, Université de Cergy Pontoise

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. H. CRAMAIL
M. E. CLOUTET
M. P. CHAUMONT
M. C. CHEVROT
M. J-R. HAMON
M. S. RAVAINÉ

Professeur, Université Bordeaux 1
Chargé de Recherche, CNRS (Bordeaux)
Professeur, Université Lyon 1
Professeur, Université de Cergy-Pontoise
Directeur de Recherche, CNRS (Rennes)
Professeur, Université Bordeaux 1

Directeur de thèse
Co-Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Invictus

*Out of the night that covers me,
Black as the pit from pole to pole,
I thank whatever gods may be
For my unconquerable soul.*

*In the fell clutch of circumstance
I have not winced nor cried aloud.
Under the bludgeonings of chance
My head is bloody, but unbowed.*

*Beyond this place of wrath and tears
Looms but the Horror of the shade,
And yet the menace of the years
Finds and shall find me unafraid.*

*It matters not how strait the gate,
How charged with punishments the scroll,
I am the master of my fate:
I am the captain of my soul.*

*Dans les ténèbres qui m'enserrent,
Noires comme un puits où l'on se noie,
Je rends grâce aux dieux quels qu'ils soient,
Pour mon âme invincible et fière,*

*Dans de cruelles circonstances,
Je n'ai ni gémi ni pleuré,
Meurtri par cette existence,
Je suis debout bien que blessé,*

*En ce lieu de colère et de pleurs,
Se profile l'ombre de la mort,
Je ne sais ce que me réserve le sort,
Mais je suis et je resterai sans peur,*

*Aussi étroit soit le chemin,
Nombreux les châtiments infâmes,
Je suis le maître de mon destin,
Je suis le capitaine de mon âme.*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier messieurs Yves Gnanou et Henri Cramail, directeurs successifs du LCPO, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Merci aux membres du jury, Monsieur Jean-René Hamon, Monsieur Philippe Chaumont, Monsieur Claude Chevrot, Monsieur Serge Ravaine et Monsieur Jaime Ruiz Aranzaes pour avoir pris le temps de lire et de juger ce manuscrit.

Je remercie profondément Henri Cramail et Eric Cloutet pour m'avoir encadré durant ces années de thèse.

Un remerciement général à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler et qui ont contribué à l'avancée de mes travaux de thèse. Nico (GPC, DLS, RX ???), Manu (AFM), Sabrina (TEM). Un grand merci à Olivier Pelcé, ancien CPBien, perfectionniste, prof ultra compétent : il fait partie des légendes que j'ai eu la chance de côtoyer depuis mon arrivée à Bordeaux.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du LCPO qui ont eu un impact sur mon travail : Willy Agut (pas mal l'ananas !), Jérôme Lohmann (...), Frédéric Lucas (Flu...juste génial !), Cédric Airaud (Platoche !), Antoine Bousquet (pleure pas p'tite tête !), et évidemment Autumn Carlsen. Ceux qui ont su créer une ambiance de travail saine et agréable : les sus-mentionnés, Ben (boulet !) et Auré. Chacun des étudiants du LCPO a également eu un impact favorable à un moment ou un autre : Aurélien, Tic et Tac (Boussa !), Chantal, Celia, Bertrand, Anne-Laure, et tous les autres. Les derniers arrivés également : Axel, Camille Charlotte, Thomas... La nouvelle génération promet !

Evidemment, je remercie ma famille pour son soutien, et mes amis pour leur présence : la team CPB (ma Zuzute, Yémi, Samy, Auré), la team LCTS, la team Mouneyra, les virées entre filles au Féret (Ade, Mo et anne-So), la team FNAC.com, et les amis de longue date qu'ils soient à Paris, Montréal, au Portugal, en Angleterre ou ailleurs. Vous avez été là pour moi, j'en suis consciente et vous en remercie.

Merci à tous !!!

Liste des abréviations

10%Fc-g-PEDOT : particules de PEDOT greffées par 10% de groupements ferrocène

30%Fc-g-PEDOT : particules de PEDOT greffées par 30% de groupements ferrocène

AFM : microscopie à force atomique

ATRP : polymérisation contrôlée par transfert d'atomes

Bipy : bipyridine

Co* : pentaméthylcobaltocène

Cp : cyclopentadiène

CV : voltampérométrie cyclique

$\bar{D}$: dispersité

DAB : diaminobutane

DAB-PPI : diaminobutane polypropylèneimine.

DDL : diffusion dynamique de la lumière

DVB : divinylbenzène

$E_{1/2}$: potentiel rédox d'un couple oxydant/réducteur

ΔE_{pac} : différence de potentiels pic à pic

ipa : intensité du potentiel anodique

ipc : intensité du potentiel cathodique

Fc : ferrocène

FeCp₂* : décaméthylferrocène

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

MET : microscopie électronique à transmission

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PEO : poly(oxyde d'éthylène)

PMDETA : N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamine

PS : polystyrène

PSOH : polystyrène à terminaison hydroxyle

PsN₃ : polystyrène à terminaison azoture

PVA : poly(alcool vinylique)

PVA-g-PEDOT : particules de PEDOT à couronne PVA.

RMN : résonnance magnétique nucléaire

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

XPS : Spectroscopie photoélectronique à rayons X

Sommaire

Introduction générale.....	7
-----------------------------------	----------

Chapitre 1 : Etude bibliographique. Synthèse et propriétés électrochimiques de dendrimères, polymères dendritiques et polymères ramifiés porteurs de groupements ferrocène en périphérie.....	13
--	-----------

Introduction.....	17
--------------------------	-----------

I. Synthèses de dendrimères à périphérie composée de complexes sandwiches organométalliques utilisés comme nanobatteries moléculaires.....	17
---	-----------

I.1. Synthèses par méthode divergente.....	17
--	----

I.1.a. L'apparition du concept de batterie moléculaire.....	17
---	----

I.1.b. Les dendrimères géants.....	20
------------------------------------	----

I.2. Synthèse par méthode convergente.....	25
--	----

I.3. Caractérisations des nanobatteries moléculaires.....	26
---	----

I.3.a. Caractérisation par voltampérométrie cyclique (CV).....	26
--	----

I.3.b. Autres caractérisations des dendrimères géants.....	32
--	----

I.4. Fonctionnalisation de dendrimères commerciaux.....	34
---	----

II. Les dendrimères porteurs de complexes sandwiches pour la reconnaissance moléculaire.....	35
---	-----------

II.1. Méthode divergente.....	36
-------------------------------	----

II.1.a. Les dendrimères fonctionnalisés par des Fc.....	36
---	----

II.1.b. Les dendrimères cationiques $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-N-Alkylaniline})]^+$	40
---	----

II.1.c. Les dendrimères commerciaux fonctionnalisés par des Fc et/ou des Co*.....	40
II.2. Méthode convergente.....	42
III. Les polymères porteurs de groupements ferrocène en leur périphérie.	45
III.1. Les polymères linéaires à groupements ferrocène pendants.....	45
III.1.a. Méthodes de polymérisation employées pour la synthèse de polymères porteurs de ferrocène en leur périphérie et applications.....	45
III.1.b. Exemple d'utilisation de polymères linéaires porteurs de Fc en tant que cathode secondaire.....	50
III.2. Les polydendrons porteurs de Fc.....	52
III.3. Les copolymères d'architectures peigne ou dendritique porteurs de Fc.....	54
III.4. Les polymères hyperramifiés porteurs de Fc en leur périphérie.....	56
IV. Les polymères π-conjugués porteurs de Fc.....	59
IV.1. Polymères π -conjugués linéaires, porteurs de Fc pendants	59
IV.2. Les polymères hyperramifiés porteurs de Fc en leur périphérie.....	66
Conclusion.....	67
 Chapitre 2 : Synthèse de supports poly(styrène)s ramifiés à terminaison azoture et leur fonctionnalisation par greffage de ferrocène.....	 75
Introduction.....	79
I. Principe de la synthèse de microgels de polystyrène porteurs de groupements ferrocène à leur périphérie.....	80

I.1. Principe de l'ATRP.....	80
I.2. Principe de la synthèse de microgels de polystyrène porteurs de ferrocène (Fc) en leur périphérie.....	81
II. Synthèse de supports poly(styrène)s ramifiés à terminaison azoture.....	82
II.1. Synthèse de l'amorceur α -N ₃ , ω -Br hétéro di-fonctionnel.....	82
II.2. Synthèse par ATRP de poly(styrène)s α -N ₃ , ω -Br hétéro-difonctionnels.....	84
II.2.a. Polymérisations en masse : effet de l'atmosphère.....	88
II.2.b. Polymérisations en masse : effet de la présence de diméthylformamide (DMF).....	90
II.2.c. Effet de la concentration en styrène.....	92
II.3. Réaction des macroamorceurs avec le divinylbenzène : synthèse de microgels de polystyrène.....	96
II.3.a. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture : premières observations.....	96
II.3.b. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture : détermination du nombre de branches.....	102
II.3.c. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture : détermination de la taille des objets.....	104
II.4. Synthèse des étoiles de PS en milieu plus dilué.....	108
II.5. Variation de la composition du milieu réactionnel lors de la synthèse de microgels (facteur r ou présence de styrène).....	111
III. Synthèse de microgels à terminaison hydroxyle.....	114
III.1. Synthèse de l'amorceur α -OH, ω -Br hétéro di-fonctionnel.....	115

III.2. Synthèse par ATRP des chaînes poly(styrènes) α -OH, ω -Br hétéro-difonctionnelles et leur couplage avec le DVB.....	115
IV. Greffage de ferrocène en périphérie des microgels à terminaisons azoture par cycloaddition de Huisgen [1, 3] et caractérisation par voltampérométrie cyclique des systèmes obtenus.....	120
IV.1. Le greffage sur microgels à terminaisons azoture par cycloaddition de Huisgen[1,3].....	120
IV.2. Mise en évidence du greffage.....	124
IV.3. Caractérisation par voltampérométrie cyclique : évaluation des performances des batteries moléculaires.....	129
IV.3.a. Conditions expérimentales.....	129
IV.3.b. Résultats obtenus par CV.....	130
Conclusions.....	135
 Chapitre 3 : Greffage de ferrocène sur des PEO dendritiques et hyperramifiés.....	 139
Introduction.....	142
I. Synthèse des étoiles dendritiques de PEO.....	143
I.1. Description des méthodes mises en œuvre.....	143
I.2. Caractérisations des PEO ramifiés.....	147
II. Greffage de ferrocène en périphérie des étoiles et leur caractérisation.....	148
II.1. Greffage par estérification : principe.....	148

II.1.a. Synthèse et caractérisation du FcCOCl.....	149
II.1.b. Réaction d'estérification.....	151
II.2. Caractérisation électrochimique	151
Conclusion.....	154

Chapitre 4 : Greffage de ferrocène sur des particules de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et étude du transfert de charges.....157

Introduction.....161

I. Le PEDOT et ses propriétés de semi-conducteur électronique intrinsèque.....161

I.1. Généralités.....161

I.1.a. De l'intérêt du PEDOT en tant que dérivé des poly(thiophène)s.....161

I.1.b. Les propriétés du PEDOT et son intérêt pour le stockage d'énergie...162

I.2. Synthèse de particules de PEDOT par polymérisation en dispersion aqueuse.....163

II. Fonctionnalisation des particules de PEDOT par des groupements ferrocène.....165

II.1. Stratégie de greffage des groupements ferrocène sur les particules.....165

II.2. Synthèse du dérivé ferrocényle et réaction sur les particules de PEDOT.....165

II.3. Analyse du greffage.....	166
II.3.a. Analyses qualitatives du greffage par MET, IRTF et ATG.....	166
II.3.b. Quantification par XPS de la teneur de groupements ferrocène en surface des particules 10% et 30%Fc- <i>g</i> -PEDOT.....	170
III. Mise en évidence du transfert de charges entre le cœur conducteur et les ferrocène périphériques.....	174
III.1. Caractéristiques optiques.....	174
III.2. Mise en évidence du transfert de charges par voltampérométrie cyclique.....	176
Conclusion.....	182
 Conclusion générale.....	 185
 Partie expérimentale.....	 191
 Annexe du chapitre 2.....	 209
 Annexe du chapitre 4.....	 231

Introduction générale

Dans une société où la maîtrise des énergies et la miniaturisation vont de paire, il est essentiel de développer de nouveaux systèmes de stockage d'énergie. Les batteries font partie des outils absolument indispensables aujourd'hui et la demande en systèmes de stockage d'énergie est en perpétuelle croissance. Dans le monde, plus de 50% batteries utilisées fonctionnent au plomb¹ (technologie datant de plus de 150 ans). Les recherches sur les batteries au lithium promettent des avancées technologiques majeures² dans la course à l'augmentation des capacités et l'allègement des outils électroniques (téléphones portables, ordinateurs portables, tablettes...).

Conséquence partielle de la loi de Moore (qui prédit le doublement des capacités de stockage tous les deux ans), l'entrée dans le XXIème siècle s'est accompagnée d'une explosion des nanotechnologies.

Dans cette course à l'allègement et la miniaturisation, les complexes organométalliques en général, et les ferrocène en particulier trouvent leur place. En effet, greffés sur des supports organiques de taille contrôlée, les macromolécules organométalliques formées autorisent le stockage et le relargage d'électrons de façon réversible. Cette propriété a été étudiée par la communauté scientifique, et plus particulièrement, par l'équipe d'Astruc. Les travaux de ce dernier consistent à construire des dendrimères géants, et à greffer en leur périphérie des complexes sandwichs réservoirs d'électrons³ (pentaméthylferrocène, cobaltocènes, ferrocène...). Les macromolécules formées ont la propriété de se comporter comme des réservoirs autonomes d'énergie, dont la taille nanométrique et la capacité de stockage ouvrent la voie à la notion de « batterie moléculaire » (projet ANR BATMOL, 2006). La chimie des dendrimères est très minutieuse et implique de nombreuses étapes de synthèse, de purification, de protection et de déprotection. Elle met en œuvre une proportion de réactions et de purifications telle qu'aujourd'hui il n'existe que quelques dendrimères commercialement viables.

La synthèse et l'utilisation généralisée de dendrimères étant peu probables, pour ce projet, Astruc mit en place une collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Polymères

Organiques (LCPO) portant sur la synthèse et l'étude de macromolécules sur lesquelles des complexes organométalliques seront greffés. L'objectif de notre travail a donc été de synthétiser des supports polymères, de taille et de morphologie contrôlées. Le ferrocène a été choisi comme molécule modèle et a été greffé sur ces supports. Ainsi notre étude s'est articulée selon quatre axes.

Une étude bibliographique met en exergue les principaux résultats obtenus dans la conception de dendrimères porteurs de complexes sandwichs en leur périphérie. Leur application dans le stockage réversible d'énergie a été étudiée. La reconnaissance moléculaire pourvue par ces systèmes a également été discutée. Cette étude est complétée par le recensement des principaux travaux sur la synthèse de polymères porteurs de ferrocène, et leur caractérisation électrochimique. Une attention particulière a été portée sur les polymères semi-conducteurs porteurs de ces groupements en leur périphérie, et les interactions pouvant exister entre la matrice polymère et les groupements périphériques.

Le second chapitre rapporte les résultats obtenus dans la synthèse de microgels de polystyrène obtenus par Polymérisation Radicalaire Contrôlée par Transfert d'Atomes (ATRP) et le greffage de ferrocène à leur périphérie. Dans le but de minimiser le nombre d'étapes de synthèses, le choix s'est porté sur la conception de microgels porteurs de fonctions azoture sur lesquelles des groupements ferrocène ont été greffés par cycloaddition de Huisgen.⁴ La mise en évidence d'une possible interaction entre les terminaisons azoture du polystyrène et le système catalytique employé a été discutée. Des études électrochimiques ont également été menées sur les batteries moléculaires obtenues.

Le troisième chapitre de cette étude s'articule sur la fonctionnalisation de poly(oxyde d'éthylène)s dendritiques et hyperramifiés synthétisés au sein du LCPO. Ces macromolécules ont été estérifiées par un dérivé de ferrocène et le rendement du greffage a été déterminé par voltampérométrie cyclique. De plus, les caractéristiques des molécules obtenues ont été discutées pour leur application comme batteries moléculaires.

Enfin, pour compléter cette étude, des groupements ferrocène ont été greffés sur des particules de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Les caractéristiques des particules fonctionnalisées ont été étudiées par études spectroscopiques, par microscopie électronique à transmission et par voltampérométrie cyclique. Des différences dans le comportement électrochimique des particules obtenues ont été observées selon le taux de greffage des ferrocène en leur périphérie. L'interaction des groupements ferrocène périphériques et la matrice semi-conductrice a été discutée dans ce chapitre.

Une conclusion rassemble les résultats de ces recherches, suivie d'un dernier chapitre dans lequel sont décrites les techniques expérimentales employées.

1. Kamat, P. V.; Tvrdy, K.; Baker, D. R.; Radich, J. G. *Chem. Rev.* **2010**, 110, (11), 6664-6688.
2. Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, 414, (6861), 359-367.
3. Astruc, D.; Hamon, J. R.; Althoff, G.; Roman, E.; Batail, P.; Michaud, P.; Mariot, J. P.; Varret, F.; Cozak, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, (18), 5445-5447.
4. Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1963**, 2, (10), 565-598.

Chapitre 1 :
Etude bibliographique

Chapitre 1 : Etude bibliographique. Synthèse et propriétés électrochimiques de dendrimères, polymères dendritiques et polymères ramifiés porteurs de groupements ferrocène en périphérie.....13

Introduction.....17

I. Synthèses de dendrimères à périphérie composée de complexes sandwiches organométalliques utilisés comme nanobatteries moléculaires.....17

I.1. Synthèses par méthode divergente.....17

I.1.a. L'apparition du concept de batterie moléculaire.....17

I.1.b. Les dendrimères géants.....20

I.2. Synthèse par méthode convergente.....25

I.3. Caractérisations des nanobatteries moléculaires.....26

I.3.a. Caractérisation par voltampérométrie cyclique (CV).....26

I.3.b. Autres caractérisations des dendrimères géants.....32

I.4. Fonctionnalisation de dendrimères commerciaux.....34

II. Les dendrimères porteurs de complexes sandwiches pour la reconnaissance moléculaire.....35

II.1. Méthode divergente.....36

II.1.a. Les dendrimères fonctionnalisés par des Fc.....36

II.1.b. Les dendrimères cationiques $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-N-Alkylaniline})]^+$ 40

II.1.c. Les dendrimères commerciaux fonctionnalisés par des Fc et/ou des Co*.....40

II.2. Méthode convergente.....42

III. Les polymères porteurs de groupements ferrocène en leur périphérie.45

III.1. Les polymères linéaires à groupements ferrocène pendants.....	45
III.1.a. Méthodes de polymérisation employées pour la synthèse de polymères porteurs de ferrocène en leur périphérie et applications.....	45
I.1.b. Exemple d'utilisation de polymères linéaires porteurs de Fc en tant que cathode secondaire.....	50
III.2. Les polydendrons porteurs de Fc.....	52
III.3. Les copolymères d'architectures peigne ou dendritique porteurs de Fc.....	54
III.4. Les polymères hyperramifiés porteurs de Fc en leur périphérie.....	56
IV. Les polymères π-conjugués porteurs de Fc.....	59
IV.1. Polymères π -conjugués linéaires, porteurs de Fc pendants	59
IV.2. Les polymères hyperramifiés porteurs de Fc en leur périphérie.....	66
Conclusion.....	67

Chapitre 1 : Etude bibliographique. Synthèse et propriétés électrochimiques de dendrimères, polymères dendritiques et polymères ramifiés porteurs de groupements ferrocényles en périphérie.

Introduction

Les polymères porteurs de complexes organométalliques sont des molécules à forte valeur ajoutée. Ils trouvent des applications dans des domaines tels que l'électronique et l'optoélectronique⁵⁻¹³, la catalyse,¹⁴⁻¹⁷ et peuvent servir aussi de capteurs chimiques ou biochimiques.^{6, 9, 18, 19} L'intérêt pour un polymère de porter plusieurs groupements organométalliques est d'obtenir des propriétés inédites dues à l'interaction électronique pouvant exister entre ces groupements, ou bien à l'intensification de la réponse électrochimique de la molécule. Les complexes sandwichs réservoirs d'électrons peuvent constituer le squelette du polymère¹² et/ou être liés à des groupements pendants d'un polymère linéaire (architecture de type « peigne »²⁰), ou encore, greffés à la périphérie d'un polymère ramifié ou hyperramifié²⁰ (nous incluons les dendrimères²¹ dans la catégorie polymère ramifié ou hyperramifié).

I. Synthèses de dendrimères à périphérie composée de complexes sandwichs organométalliques utilisés comme nanobatteries moléculaires.

I.1. Synthèses par méthode divergente.

I.1.a. L'apparition du concept de batterie moléculaire.

C'est en 2000 que l'équipe d'Astruc décrit l'utilisation comme nanobatteries moléculaires de dendrimères à terminaison électrochimiquement active. Les auteurs décrivent la synthèse, la caractérisation et le comportement électrochimique d'un dendrimère portant sur chacune de ses branches un groupement ferrocène (Fc).^{21, 22}

La synthèse de ce dendrimère est réalisée par chimie de coordination à partir d'un Fc activé par substitution d'un ligand cyclopentadiényle (Cp) par un ligand mésitylène (cf. Schéma I.1).²³

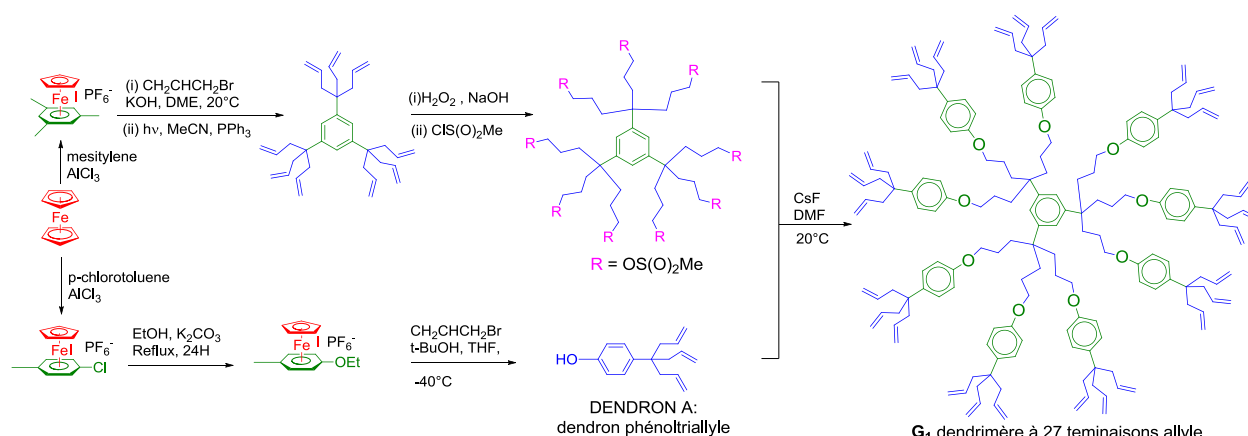


Schéma I.1 : Principe de la synthèse par méthode divergente d'un dendrimère polyallyle par le ferrocène.

Les neuf hydrogène benzylique, se trouvant sur chacun des méthyle du mésitylène, sont alors remplacés par neuf branches allyle, ce qui produit un **cœur de dendrimère**. Parallèlement, l'activation de Fc par le *p*-éthoxytoluène conduit directement à un dendron phénoltriallyle, greffable sur le cœur précédemment formé.^{24, 25} Ainsi, il est possible de construire un dendrimère par synthèse divergente en multipliant par 3 le nombre de branches à chaque génération (cf. Schéma I.2: $9 \rightarrow 27 \rightarrow 81 \rightarrow 243 \rightarrow 3^{n+2}$).

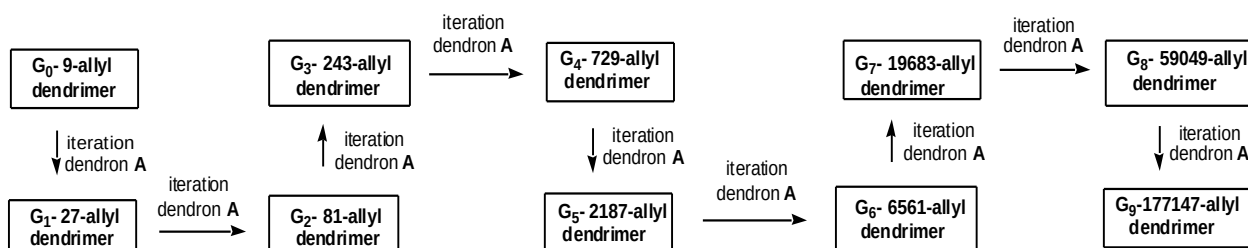


Schéma I.2 : Itérations successives par le Dendron A = dendron phénoltriallyle (dendron A) lors la construction par voie divergente d'un dendrimère.

L'hydrosilylation de ces dendrimères par le ferrocényldimethylsilane en présence du catalyseur de Karstedt à température ambiante conduit aux dendrimères polyferrocène (voie divergente, Schéma I.3) aboutissant à des molécules porteuses de 9 (D-d-9), 27 (D-d-27), 81 (D-d-81) et 243 (D-d-243) ferrocène.²¹

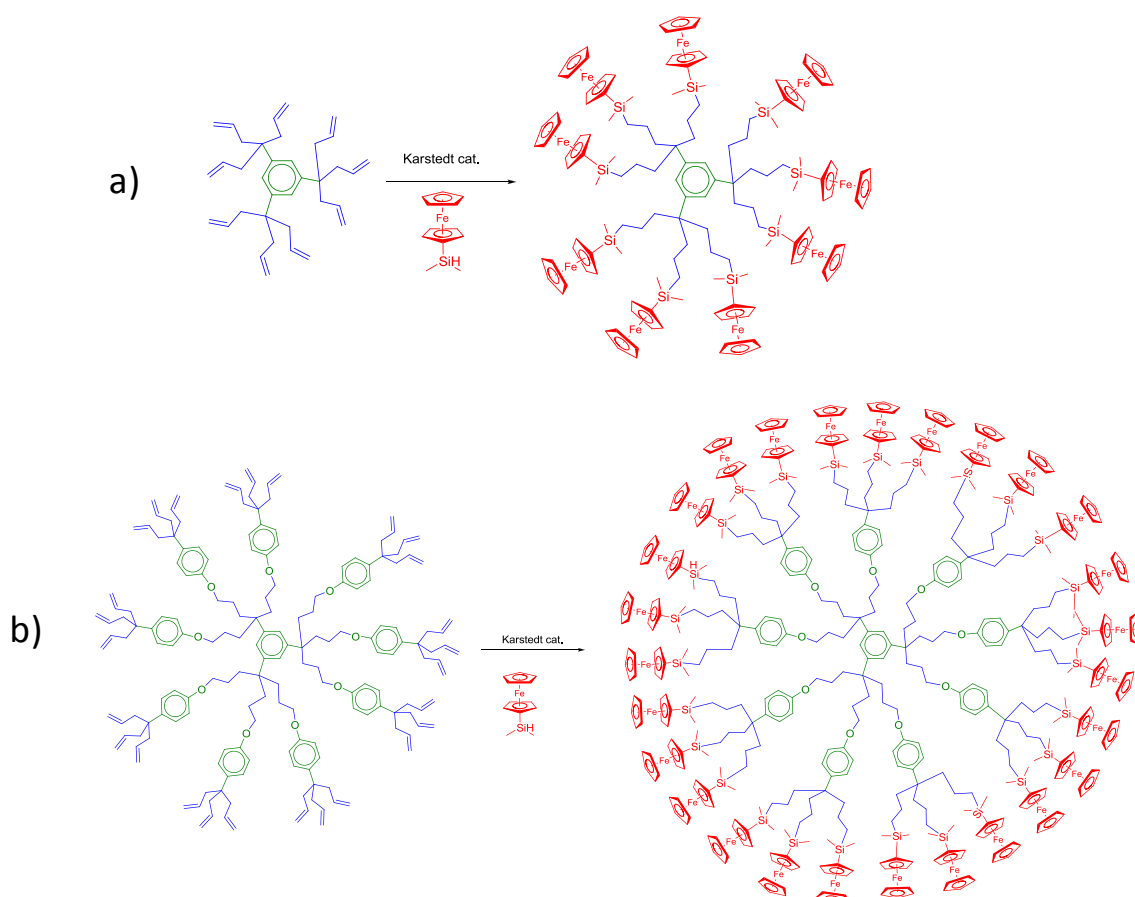


Schéma I.3 : Fonctionnalisation par des ferrocène des dendrimères poly(phénol)allyles de génération a) : 0 à 9 branches (D-d-9), et b) : 1 à 27 branches (D-d-27), par le ferrocényldiméthylsilane en présence du catalyseur de Karstedt à température ambiante.

A partir de 27 Fc en leur périphérie, ces dendrimères sont insolubles dans le pentane et le dichlorométhane. Des électrodes de platine modifiées ont donc été créées, d'autant plus stables que le nombre de groupements ferrocényles périphériques est élevé.

Les auteurs, dans les travaux qui ont suivi ont eu pour objectif d'augmenter le nombre de groupements fonctionnels portés par des molécules dendritiques. Cela a conduit à la synthèse de dendrimères géants, et/ou à la fonctionnalisation de ces molécules par des complexes sandwichs réservoirs d'électrons¹⁰ ayant une réponse électrochimique à des potentiels variés. Le but final étant d'élargir l'échelle de potentiels d'oxydo-réduction atteints par ces molécules géantes électroactives.²⁶

On définit par « géant » un dendrimère dont le nombre de branches dépasse celui prévu par la théorie d'encombrement maximal de Pierre-Gilles de Gennes.²⁷ En 2003, Astruc et *al.* ont adapté cette synthèse « one-pot » (*vide infra*) : plutôt que de fonctionnaliser le cœur directement par un dérivé phénolique, un groupement silyle est introduit, diminuant ainsi l'encombrement généré par l'insertion du groupement phénolique postérieur, comme le décrit le Schéma I.4.



A partir de G5 la gêne stérique se manifeste par des phénomènes de repli des extrémités des chaînes vers le cœur du dendrimère (« backfolding »).²⁸⁻³⁰ Ces phénomènes ralentissent considérablement la croissance du dendrimère et réduisent également les rendements de synthèse. Cependant, ils démontrent que la construction et la croissance d'un dendrimère est régie, non pas par l'espacement **surfactive** (Figure I.1) existant entre les extrémités dendritiques, mais par l'espace, en terme **volumique**,³¹ existant au sein du dendrimère (cavités) et de ses extrémités. En solution, le « backfolding » est dynamique, ce

qui veut dire que pour un nombre moyen de terminaisons accessibles constant, entre les dates t et $t+1$ ce ne seront pas les mêmes terminaisons dendritiques qui seront accessibles.



Figure I.1 : Schématisation de l'encombrement surfacique dû aux branches d'un dendrimère.

La fonctionnalisation de ces dendrimères géants par des complexes organométalliques robustes est une solution attractive pour l'obtention de molécules se comportant comme des nanobatteries³²⁻³⁵ ou des nanocondensateurs³⁶⁻³⁸ car ils sont flexibles, modulables et de taille nanométrique. Pour contourner les problèmes liés à la gêne stérique et fonctionnaliser la totalité des terminaisons de ces dendrimères, les auteurs ont ajouté une chaîne alkyle aux groupements organométalliques greffés. (Schéma I.6).

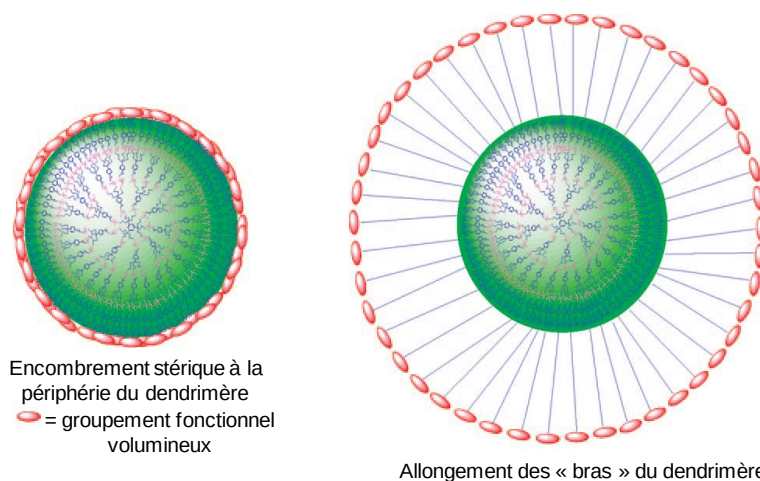


Schéma I.6 : Stratégie employée pour fonctionnaliser un dendrimère géant, en décongestionnant sa périphérie grâce à l'introduction de chaînes alkyles.³⁹

Astruc et *al.* ont travaillé sur le greffage des complexes sandwichs suivants : Fc, pentaméthylferrocène (Fc*), pentaméthylcobaltocène (Co*) et $\text{CpFe}^{\text{I}}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$. Leur

potentiel rédox va de +0,49V/FeCp^{*}₂, à -1,32V/FeCp^{*}₂; le FeCp^{*}₂ étant prise comme référence (FeCp^{*}₂ = décaméthylferrocène, E_{1/2}=-0,13V/ECS⁴⁰) (Schéma I.7).

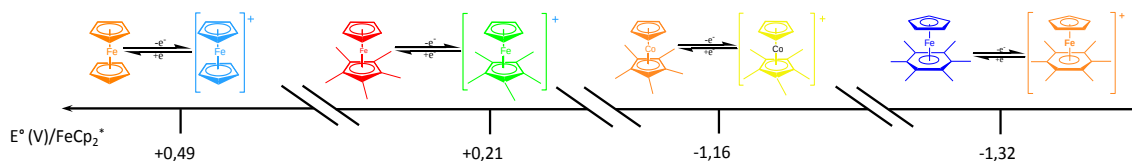


Schéma I.7 : Echelle des potentiels redox des quatre métallocènes ayant pu être greffés sur des dendrimères géants (référence interne : FeCp^{*}₂).

✓ **Fonctionnalisation des dendrimères géants par des groupements ferrocène.**^{9, 39, 41, 42}

Le greffage d'une longue chaîne alkyle sur un ferrocène a eu lieu par réaction de Friedel et Crafts avec du chlorure de 11-bromoundécanyol en présence de chlorure d'aluminium (AlCl₃). Par la suite, la fonction cétone portée par la chaîne alkyle est modifiée par réduction de Clemmensen conduisant au produit 11-bromoundecyl ferrocène. La fonction brome terminale réagit avec l'hydroquinone par réaction de Williamson et conduit au dérivé phénolique. (schéma réactionnel, Schéma I.8).

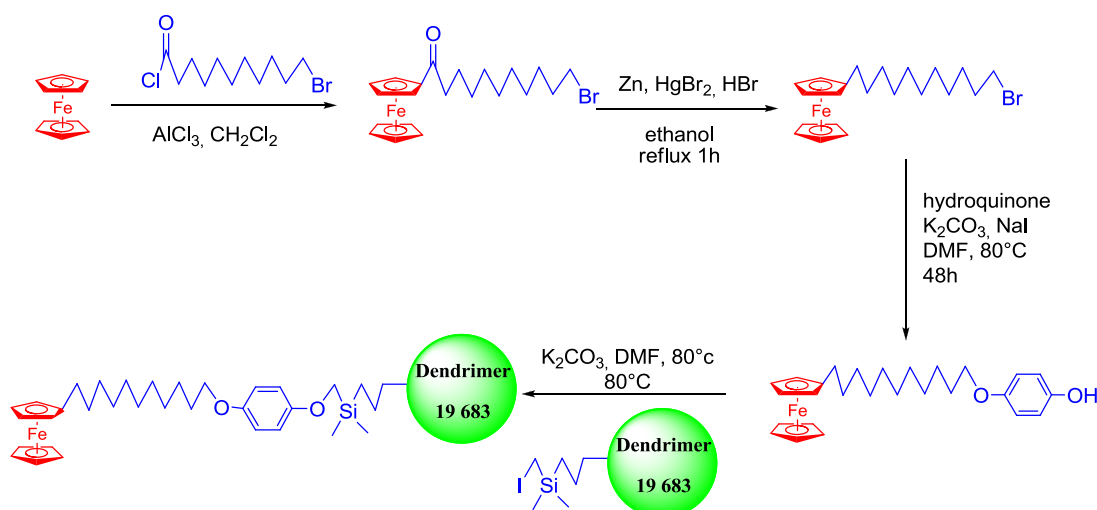


Schéma I.8 : Schéma de synthèse du dérivé ferrocényle, et de son greffage sur un dendrimère de génération 7.

Le ferrocényle a été greffé par réaction de Williamson, dans une solution de DMF sur des dendrimères silylés à terminaison iode. Ce procédé a été effectué sur les dendrimères de génération G₀ à G₇, passant ainsi de molécules porteuses de 9-Fc à 19 683-Fc (théoriques) à leur périphérie avec des rendements allant de 95% pour G₀-Fc à 42% pour

G₇-Fc. Leur structure a été vérifiée par spectroscopie de masse MALDI-TOF (G₀-Fc), et caractérisée par RMN du proton, du carbone, du silicium, par spectroscopie UV-visible, par diffusion dynamique de la lumière, par AFM et par voltampérométrie cyclique (CV).

✓ Fonctionnalisation des dendrimères géants par des groupements pentaméthylferrocène.^{39, 41, 42}

Pour greffer des dérivés pentaméthylferrocène sur les dendrimères silylés à terminaison iode, les auteurs ont fait réagir la chaîne alkyle sur le groupement cyclopentadiène seul avant de former le dérivé alkylé du complexe organométallique Fc* par échange de ligand. Le cyclopentadiényl de sodium réagit avec le 11-bromo-1-undécène, puis est mis en présence du complexe [Cp*Fe(CO)₂(NCMe)][PF₆], sous UV dans le THF pour produire le pentaméthylferrocène fonctionnalisé. Par la suite, l'hydrosilylation de l'alcène terminal en présence du catalyseur de Karstedt, suivie du greffage d'hydroquinone par réaction de Williamson conduisent au Fc*-alkylé à terminaison phénolique greffable sur les dendrimères (Schéma I.9).

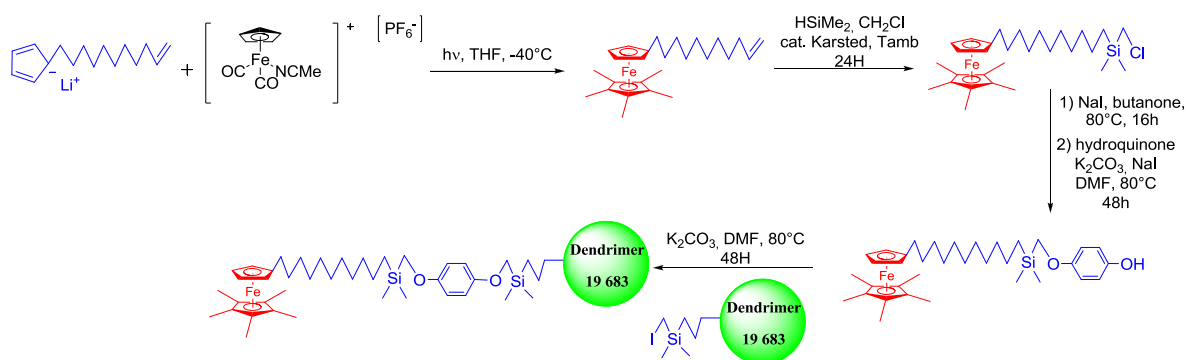


Schéma I.9 : Schéma de synthèse du dérivé pentaméthylferrocène Fc*, et de son greffage sur un dendrimère de génération 7.

Cette fonctionnalisation a été effectuée sur les dendrimères de génération G₀ et G₇, passant ainsi de molécules porteuses de 9-Fc* à 19 683-Fc* à leur périphérie. Leur structure a été vérifiée par MALDI-TOF (G₀-Fc*), et caractérisée par RMN du proton, du carbone, du silicium, par spectroscopie UV-visible, par diffusion dynamique de la lumière et par voltampérométrie cyclique (CV).

✓ **Fonctionnalisation des dendrimères géants par des groupements $\text{CpFe}^I(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$.**³⁹

Les états oxydé et réduit du complexe $\text{CpFe}^I(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$ montrent (après calcul) qu'un groupement amide sur le complexe a un rôle majeur dans la stabilisation de ce complexe à 19 électrons. Astruc et coll. ont ainsi fonctionnalisé les dendrimères de génération 0 (nona-allyl), 1 (27-allyl), 4 (729 allyl) et 7 (19 683 allyl) par le complexe $\text{CpFe}^I(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$ par 1,3-cycloaddition de Huisgen (connue sous le terme de chimie « Clic »⁴³). Les groupements allyle des dendrimères sont hydrosilylés par le 11-bromoundécyltriméthylsilane, conduisant à des dendrimères portant des branches alkyle à terminaisons bromées en leur périphérie. Par simple substitution du brome par un azoture (suivie par RMN ^1H , avec la disparition du pic à 3,40 ppm du CH_2Br et l'apparition du pic à 3,25 ppm du CH_2N_3 ; et par spectroscopie infrarouge avec l'apparition de la bande caractéristique de l'azide à $\nu_{(\text{N}_3)} = 2097\text{ cm}^{-1}$) les auteurs obtiennent les dendrimères « multi-azidés ». Le greffage du $\text{CpFe}^I(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$ -alcyne sur les dendrimères « azidés » se fait dans un mélange 1 :1 CH_2Cl_2 :eau, avec un équivalent de CuSO_4 et d'ascorbate de sodium, à température ambiante, durant 24 heures (Schéma I.10). Leur structure a été vérifiée par MALDI-TOF ($\text{G}_0\text{-CpFe}^I(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$), et caractérisée par RMN du proton, du carbone, du silicium, par spectroscopie UV-visible, par diffusion dynamique de la lumière et par voltampérométrie cyclique.

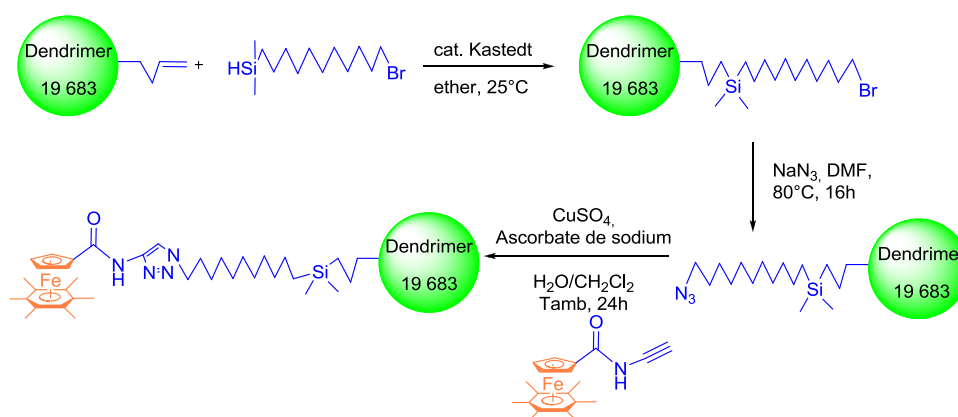


Schéma I.10. : Schéma réactionnel de fonctionnalisation du dendrimère nonaallylé G_0 par $\text{CpFe}^I(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$.

Pour compléter l'échelle de potentiels balayés par ces dendrimères géants, électroactifs, Astruc et *al.* ont travaillé avec le pentaméthylcobaltocène.

✓ Fonctionnalisation des dendrimères géants par des groupements pentaméthylcobaltocènes.^{42, 44}

La voie suivie pour fonctionnaliser les dendrimères par le pentaméthylcobaltocène (très similaire à celle suivie pour le greffage du pentaméthylferrocène) est détaillée Schéma I.11. Un dendrimère polyallyl réagit avec un dérivé alkylé du pentaméthylcobaltocène par réaction de Williamson (cf. Schéma I.11).

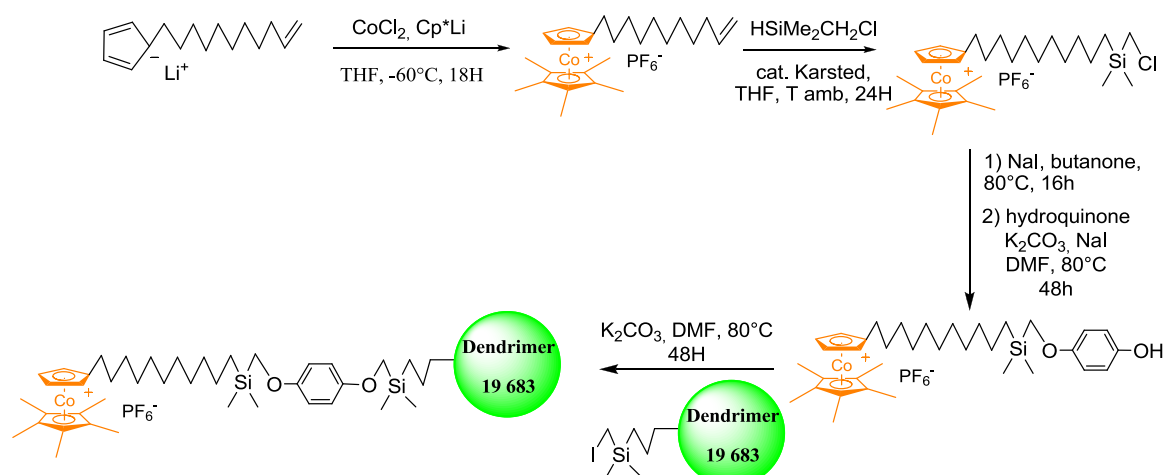


Schéma I.11 : Schéma de synthèse et de greffage sur un dendrimère polyallylé G₇ du dérivé pentaméthylcobaltocène (Co*).

Les auteurs ont greffé les cobaltocènes sur les dendrimères G₀, G₅, G₆ et G₇. Leur structure a été vérifiée par MALDI-TOF (G₀-Co*), et caractérisée par RMN du proton, du carbone, du silicium, par spectroscopie UV-visible, par diffusion dynamique de la lumière (DDL) et par voltampérométrie cyclique (CV).

I.2. Synthèse par une méthode convergente

La synthèse de dendrimères de à terminaisons ferrocène a été également réalisée par méthode *convergente*.^{21, 22} L'addition de phénoltriallyle sur un dendron porteur de trois groupements iodure conduit au dendron nonaallyl. La fonctionnalisation par le ferrocènedimethylsilane dans les conditions décrites précédemment conduit au dendron nonaferrocenylé. Celui-ci réagit sur un cœur hexafonctionnel par réaction de Williamson formant ainsi un dendrimère portant 54 unités Fc à sa périphérie (D-c-54, Schéma I.12). La

congestion stérique empêche la production de dendrimères à plus de 54 terminaisons, ce qui est une limite de cette méthode.

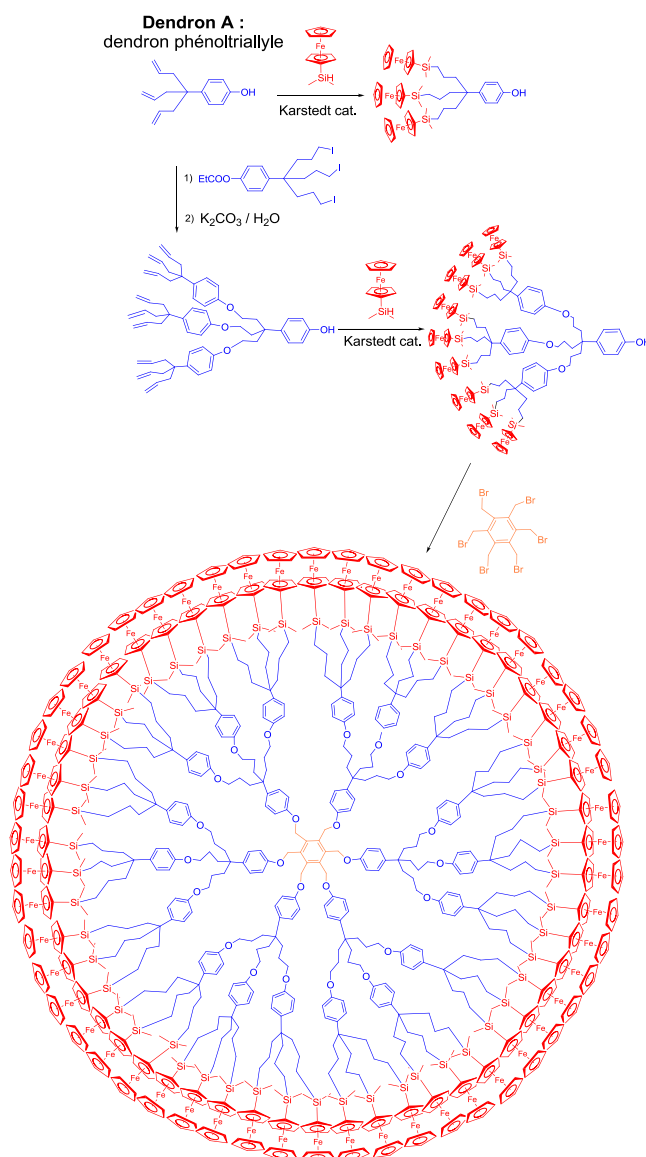


Schéma I.12 : Construction d'un dendrimère porteur de 27 ferrocène (D-c-27) par méthode convergente.

I.3. Caractérisations des nanobatteries moléculaires.

I.3.a. Caractérisation par voltampérométrie cyclique (CV)

✓ CV des dendrimères poly(phénol)ferrocène

Les voltampérogrammes des dendrimères « multi-ferrocènes » se caractérisent par une seule vague d'oxydo-réduction montrant que tous les centres rédox portés par ces

dendrimères sont oxydés à un même potentiel. Soit $E_{1/2} = \frac{(E^{\circ}_{oxydation} - E^{\circ}_{réduction})}{2}$ et $\Delta E_{pac} = E_{pic \text{ anodique}} - E_{pic \text{ cathodique}}$. Le Tableau I.1 regroupe les valeurs $E_{1/2}$ et ΔE_{pac} de chaque dendrimère testé. Ils présentent une réponse unique, électrochimiquement rapide ($\Delta E_{pac} \leq 56\text{mV}$) et réversible, d'intensité correspondant au nombre d'électrons échangés, à 5% d'erreur près. De plus les nombreux centres rédox sont oxydés puis réduits à température ambiante sans subir de dégradation ni de décomposition.

Tableau I.1 : Valeurs des $E_{1/2}$ et ΔE_{pac} des dendrimères D-c-nFc et D-d-n avec n=3 ; 9 ; 54 ; 27 ; 81 et 243. Mesures faites dans le dichlorométhane, à température ambiante, dans le $[\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{PF}_6^-]$ (0,1M), référence interne : ferrocène.

Type de synthèse	Dendrimère	$E_{1/2}$ vs Ferrocène (mV)	ΔE_{pac} (mV)	Adsorption
convergente	D-c-3Fc	-5	60	-
	D-c-9Fc	-10	60	-
	D-c-54Fc	-10	30	oui
divergente	D-d-9	-5	60	-
	D-d-27	-10	40	faible
	D-d-81	-15	30	oui
	D-d-243	-15	30	oui

✓ CV des dendrimères géants.

Les résultats de l'étude par CV des dendrimères géants fonctionnalisés montrent que chaque dendrimère possède également une réponse unique et électrochimiquement réversible.⁴⁵ Celle-ci intervient au potentiel rédox du métallocène libre.⁴⁶⁻⁵¹ La vague unique d'oxydo-réduction est manifeste du faible facteur électrostatique dans le dendrimère : chacun des centres redox est indépendant, car éloigné du centre voisin. La réponse électrochimique réversible montre la très grande efficacité des sauts d'électrons entre les centres rédox et l'électrode. La rotation des dendrimères à la surface de l'électrode est un autre mécanisme pouvant expliquer la rapidité du système ($\Delta E_p = 56\text{mV}$). Le nombre d'électrons échangés lors du processus d'oxydo-réduction (N_{e^-}) est calculé par l'équation de Bard-Anson, ci-dessous :⁵²

$$Ne^{-}_{\text{échangés}} = \frac{\frac{I_{bat}}{C_{bat}}}{\frac{I_m}{C_m}} \times \left(\frac{\bar{M}_{w,bat}}{M_m} \right)^{0,275} \quad \text{avec}$$

I_{bat} : Intensité du courant mesurée pour la batterie moléculaire testée ;

I_m : Intensité du courant mesurée pour la référence : FeCp^*_2 ;

C_{bat} : Concentration molaire de la batterie moléculaire en solution ;

C_m : Concentration molaire de la référence (FeCp^*_2) en solution ;

$\bar{M}_{w,bat}$: Masse molaire moyenne en masse de la batterie moléculaire ;

M_m : Masse molaire du FeCp^*_2 .

Les résultats obtenus par Astruc et *al.* pour les dendrimères géants à terminaison Fc sont regroupés au Tableau II.2.

Tableau I.2 : Résultats obtenus pour les dendrimères géants à terminaison Fc testés dans le dichlorométhane, à température ambiante, dans le $[\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{PF}_6^-]$ (0,1M), électrode de travail et contre électrode : platine, électrode de quasi-référence : argent, vitesse de balayage : 200mV/s, référence interne : FeCp^*_2 .

Génération	E1/2 (mV)	Ne^{-} théorique	Ne^{-} calculé	Adsorption	Electrode modifiée
G0-Fc	490	9	9	-	-
G1-Fc		27	27	-	-
G2-Fc		81	103	-	-
G3-Fc		243	703	oui	-
G4-Fc		729	-	oui	-
G5-Fc		2 187	-	oui	-
G6-Fc		6 561	30 033	oui	-
G7-Fc		19 683	-	oui	oui
G8-Fc		59 049	-	oui	-
G9-Fc		177 147	-	oui	-

Les valeurs sont précisément évaluées pour les générations 0 et 1. Dès la génération 2 (81-Fc) le phénomène d'adsorption des dendrimères sur l'électrode fausse les résultats obtenus par les auteurs par rapport aux valeurs théoriques. L'adsorption devient d'autant plus importante que la génération du dendrimère est élevée. En CV l'adsorption se manifeste également par le rapprochement voire la superposition des vagues d'oxydoréduction ³⁹. La Figure I.2 montre les voltampérogrammes des dendrimères de G₀-Fc à G₇-Fc (pour lequel le

phénomène d'adsorption se voit très nettement). Il est à noter que des électrodes modifiées par les dendrimères G_7 -Fc ont pu être conçues grâce à ces phénomènes d'adsorption.

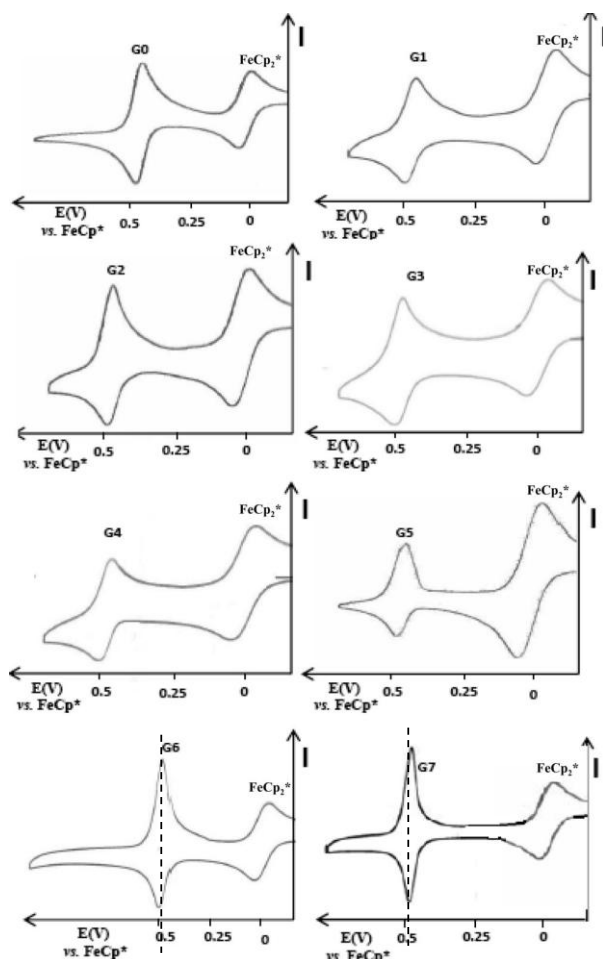


Figure I.2 : Voltampérogrammes des dendrimères de génération 0 à 7. Solvant : dichlorométhane, électrolyte support $[Bu_4N^+][PF_6^-]$, électrode de travail et contre électrode : platine, électrode de quasi-référence : argent, référence interne : décaméthylferrocène ($FeCp^*_2$)

Les dendrimères fonctionnalisés par des groupements pentaméthylferrocène (Fc^*) ont été testés de la même façon, dans les mêmes conditions expérimentales. Une seule vague apparaît à un potentiel de **210 mV/ $FeCp^*_2$** . De même que précédemment, le calcul de Ne^- est pertinent pour G_0 - Fc^* (9 groupements électroactifs) mais non pour G_7 - Fc^* car le signal est perturbé par des phénomènes d'adsorption.

La CV des dendrimères fonctionnalisés par le complexe sandwich à 18 électrons $CpFe^I(\eta^6-C_6Me_6)$ a été effectuée dans le DMF (électrolyte support : Bu_4N^- ; PF_6^+ , 0,1 M, vitesse de balayage : 200mV/s à 20°C, électrode de travail et contre électrode : platine,

électrode de quasi-référence : argent), et a montré une seule vague d'oxydation et de réduction à un potentiel de $E_{1/2}=1,32 \text{ V/FeCp}^*_2$.

Enfin, les auteurs ont testé les dendrimères fonctionnalisés par des groupements pentaméthylcobaltocène Co^* (couple Co(III)/Co(II)), dans le dichlorométhane et dans l'acétonitrile. Les résultats obtenus dans chacun des solvants ne diffèrent que par l'adsorption du dendrimère $\text{G}_5\text{-Co}^*$ sur l'électrode. Dans l'acétonitrile, le dendrimère réduit, neutre, s'adsorbe de façon plus importante que le dendrimère oxydé (cationique). Dans le dichlorométhane le phénomène d'adsorption est moindre, mais suffisamment important pour induire une erreur de calcul à hauteur de 20% de la valeur attendue pour Ne^- (2 628 au lieu de 2 187). Des caractéristiques similaires aux autres dendrimères sont observées : une seule vague d'oxydation et de réduction, à un potentiel $E_{1/2} = -1,16 \text{ V/FeCp}^*_2$ dans les deux solvants (électrolyte support : $[\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{PF}_6^-]$, 0,1 M, vitesse de balayage : 200mV/s à 20°C, électrode de travail et contre électrode : platine, une électrode de quasi-référence : argent) (Figure I.3).

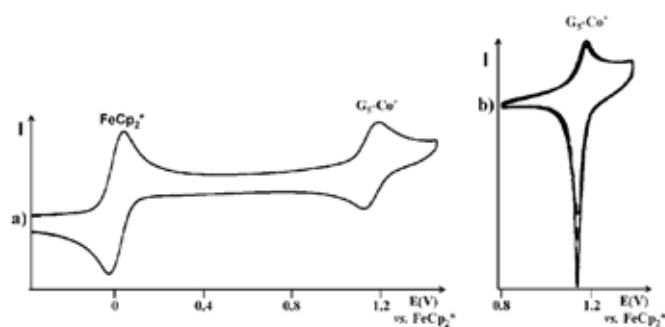


Figure I.3 : Voltampérogrammes du dendrimère $\text{G}_5\text{-Co}^*$ ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$) dans a) le dichlorométhane et b) l'acétonitrile (3 cycles). Electrolyte support $[\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{PF}_6^-]$, électrode de travail et contre électrode : platine, électrode de quasi-référence : argent, référence interne : décaméthylferrocène (FeCp^*_2).

Astruc et *al.* ont montré que les dendrimères à terminaisons Co^* peuvent être réduits une seconde fois, pour passer de l'état Co^{II} à Co^{I} à des potentiels inférieurs. La réduction de $\text{G}_6\text{-Co}^*$ dans le DMF a eu lieu aux potentiels $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}) = -1.19 \text{ V/FeCp}^*_2$ et $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -2.19 \text{ V/FeCp}^*_2$ (Figure I.4)

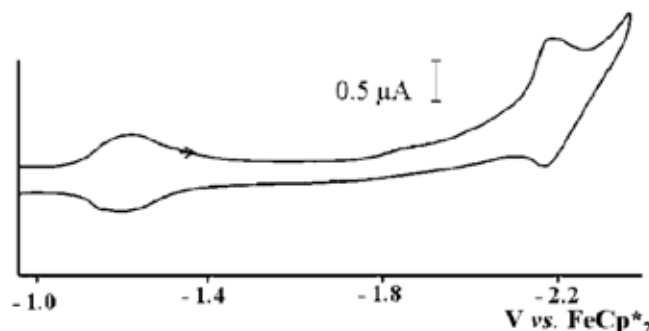


Figure I.4 : Voltampérogramme du dendrimère G_6-Co^* dans le DMF. $E_{1/2}(Co^{III}/Co^{II}) = -1.19$ V/FeCp $^*_2$ et $E_{1/2}(Co^{II}/Co^I) = -2.19$ V/FeCp $^*_2$.

Pour conclure, les travaux sur les dendrimères géants fonctionnalisés par des complexes organométalliques en vue d'applications en nanoélectronique, ont montré que les systèmes Fc, Fc*, Co* et CpFe^I($\eta^6-C_6Me_6$), greffés sur ces dendrimères se comportent comme des réservoirs d'électrons stables en leurs états oxydé (Fc, Fc*) et réduit (Co*, CpFe^I($\eta^6-C_6Me_6$)). Ils sont porteurs de plusieurs milliers de ces groupements électroactifs (jusqu'à 14 000 sur un dendrimère), et ont une réponse électrochimique dont le potentiel varie en fonction de l'espèce ou du ligand composant le complexe électroactif. (cf. Schéma bilan I.12)

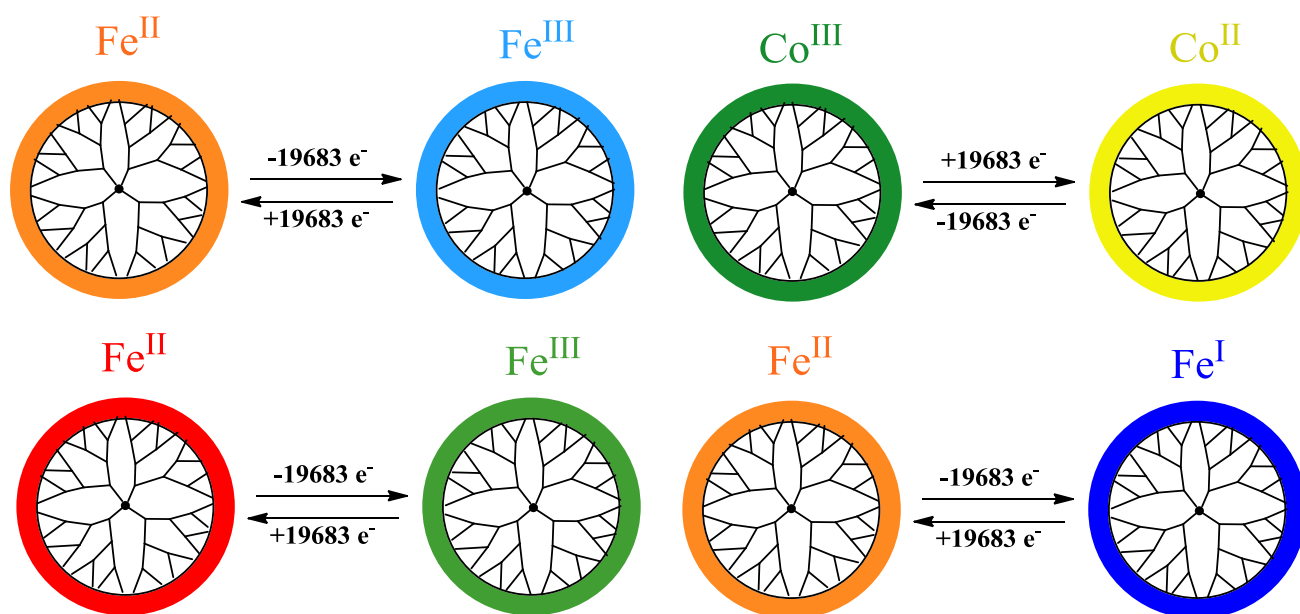


Schéma I.12 : Bilan des potentiels atteints par les différents systèmes de batteries dendritiques moléculaires, et du nombre (théorique) d'électrons échangés (génération 7).

I.3.b. Autres caractérisations des dendrimères géants.

✓ Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

Cette méthode de caractérisation permet d'évaluer le diamètre hydrodynamique des dendrimères en solution, et par conséquent, leur coefficient de diffusion (D) par l'utilisation de la relation de Stokes-Einstein : $D = kT/6\pi\eta R_h$, où R_h est le rayon hydrodynamique, η la viscosité du solvant, k la constante de Boltzmann et T la température. Pour les séries de dendrimères fonctionnalisés par des Fc et des Fc* il n'existe que des différences minimales de taille. Les dendrimères fonctionnalisés par des groupements chargés Co* et CpFe^I(η^6 -C₆Me₆) sont plus grands de 2 à 3 nm. Les auteurs l'expliquent par les répulsions électrostatiques existant entre les branches des dendrimères fonctionnalisés par ces groupements chargés. De plus, la taille des dendrimères de G₂ à G₇ montre que l'évolution du diamètre hydrodynamique n'est pas linéaire, mais semble ralentir dès la génération 5 (cf. Figure I.5) : caractéristique des phénomènes de repli des bouts de chaînes vers l'intérieur du dendrimère.

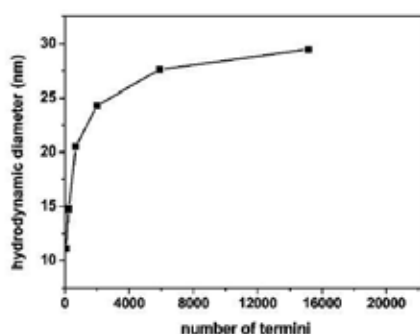


Figure I.5 : Evolution du diamètre hydrodynamique des dendrimères en fonction de leur nombre de branches.

✓ Microscopie à force atomique (AFM)

Astruc et *al.* ont travaillé sur des dépôts de dendrimères sur mica, effectués par spin-coating. Les résultats de cette analyse montrent que, malgré l'empilement des dendrimères et leur déformation consécutive à cet empilement, la taille des 'massifs' détectés par la pointe du microscope suit l'évolution du nombre de générations (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Hauteur des empilements de dendrimères fonctionnalisés par des Fc, déterminée par AFM, selon la génération du dendrimère étudiée.

Dendrimère	Nombre de branches	Hauteur (nm) déterminée par AFM
G ₀ -Fc	9	0,8
G ₁ -Fc	27	1,5
G ₂ -Fc	81	2,5
G ₃ -Fc	243	3
G ₄ -Fc	729	3,5
G ₅ -Fc	2 187	4,5
G ₆ -Fc	6 561	6
G ₇ -Fc	19 683	7,5

Enfin, l'analyse par AFM des dendrimères oxydés (pour les dendrimères fonctionnalisés Fc et Fc*) et réduits (pour les dendrimères fonctionnalisés Co* et CpFe^I(η^6 -C₆Me₆)) ont montré que, leur taille varie significativement lorsque leur degré d'oxydation varie. Ce 'mécanisme de respiration'^{39, 42, 44} mis en évidence est contrôlé par le degré d'oxydation des espèces présentes sur le dendrimère.

✓ La spectroscopie UV-visible

Elle permet d'évaluer le nombre de défauts des dendrimères fonctionnalisés par la loi de Beer-Lambert, en utilisant la valeur du coefficient d'extinction molaire ε du dendrimère et en la comparant au coefficient d'extinction molaire du monomère ε_0 , aux longueurs d'ondes correspondant aux maxima d'absorption des groupements métallocènes. Les résultats sont compilés au Tableau I.4.

Les auteurs ont montré que la présence de défauts sur les dendrimères existe dès la génération 3 et s'amplifie jusqu'à la génération 7. De plus quel que soit le métallocène greffé, le nombre de défauts est similaire pour chacune des générations considérées. L'existence de ces défauts ne dépend pas de la nature du groupement greffé, mais de la construction

divergente du dendrimère. L'analyse par coulométrie des dendrimères fonctionnalisés par Fc montre les mêmes résultats, quant au nombre de groupements Fc présents sur le dendrimère à chacune des générations.

Tableau I.4 : Bilan de l'étude par spectroscopie UV-visible des dendrimères fonctionnalisés par des métallocènes : évaluation du nombre de fonctions périphériques.

Série	Dendrimère	λ (nm)	Nombre de branches théorique	Nombre de branches calculé
Fc	Monomère	440	1	-
	G ₀ -Fc		9	9 ± 1
	G ₁ -Fc		27	27 ± 1
	G ₂ -Fc		81	81 ± 4
	G ₃ -Fc		243	210 ± 10
	G ₄ -Fc		729	700 ± 40
	G ₅ -Fc		2 187	2 000 ± 100
	G ₆ -Fc		6 561	6 200 ± 300
	G ₇ -Fc		19 683	14 000 ± 1 000
Fc*	Monomère	423	1	-
	G ₀ -Fc		9	9 ± 1
	G ₇ -Fc		19 683	14 000 ± 1 000
Co*	Monomère	399	1	-
	G ₀ -Fc		9	9 ± 1
	G ₅ -Fc		2 187	2 000 ± 100
	G ₆ -Fc		6 561	6 400 ± 300
	G ₇ -Fc		19 683	14 000 ± 1 000
CpFe ^I (η^6 -C ₆ Me ₆)	Monomère	416	1	-
	G ₀ -Fc		9	9 ± 1
	G ₁ -Fc		27	27 ± 1
	G ₄ -Fc		729	700 ± 40
	G ₇ -Fc		19 683	14 000 ± 1 000

I.4. Fonctionnalisation de dendrimères commerciaux.

En 2002, Astruc *et al.* ont greffé le CpFe^I(η^6 -C₆Me₆) sur le dendrimère commercial de type polyamine (diaminobutane propyleneimine, DAB-PPI) de génération 5 (64 terminaisons

amine),⁵³ en faisant réagir le dérivé ferrocénique chlorure d'acyle ClCO-CpFe^I(η⁶-C₆Me₆) sur le DAB-PPI dans l'acétonitrile, à température ambiante, en présence de triéthylamine. Le greffage a été caractérisé par RMN (¹H et ¹³C), spectroscopie infrarouge et par voltampérométrie cyclique. Cette dernière montre une vague d'oxydation, réversible, à un potentiel $E_{1/2} = -1,84\text{V/FeCp}^*_2$. Ce complexe réduit est stable à -30°C et se dégrade à 0°C.

Les dendrimères fonctionnalisés par des métallocènes ont également des applications dans la catalyse et la reconnaissance moléculaire.

II. Les dendrimères porteurs de complexes sandwichs pour la reconnaissance moléculaire

De nombreux travaux de recherche ont évalué l'importance de molécules pour leur capacité à se comporter comme endo-récepteurs, et donc à encapsuler, ou du moins, se lier (par liaison H le plus souvent) à une molécule spécifique, et donc à la « reconnaître »⁵⁴⁻⁶¹ (Figure I.6).⁴¹

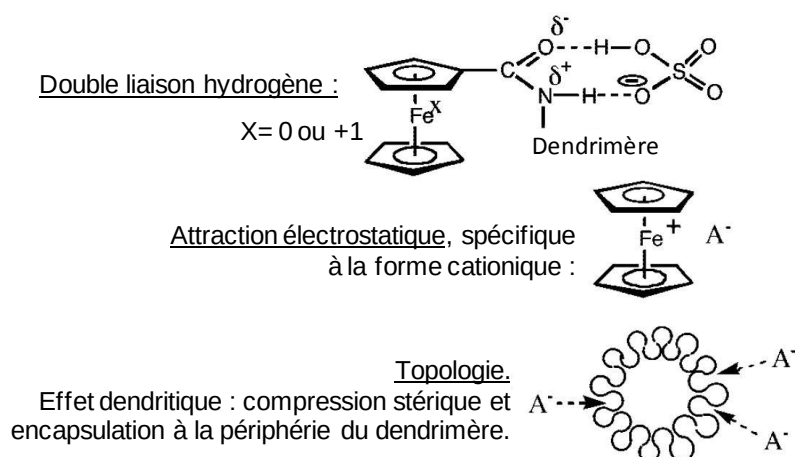


Figure I.6. : Types d'interactions prépondérantes existant entre un dendrimère à terminaison Fc et un anion.

II.1. Méthode divergente

II.1.a. Les dendrimères fonctionnalisés par des Fc

✓ Polycarbosilanes fonctionnalisés par des Fc.

Les dendrimères à squelette poly(carbosilane)s fonctionnalisés par des Fc ont été synthétisés et étudiés par Cuadrado et *al.*^{18, 19, 62-65} Le greffage de Fc sur ces dendrimères a été réalisé par trois méthodes. La première consiste en la réaction du dérivé lithié du ferrocène sur des poly(carbosilane)s à terminaison chlore.^{62, 65} La seconde méthode fait réagir un (β -aminoéthyl)ferrocène sur ces dendrimères, en présence de triéthylamine.^{62, 65} La dernière méthode consiste en la réaction de vinylferrocène sur des fonctions hydrosilane périphériques aux dendrimères, en présence du catalyseur de Karstedt.⁶⁶⁻⁶⁸ Ces trois voies sont détaillées Schéma I.13.

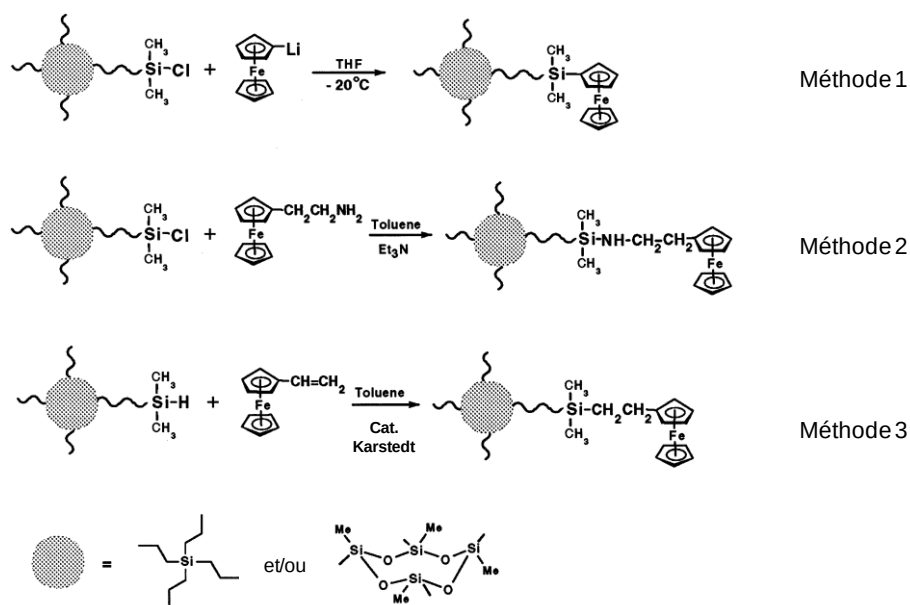


Schéma I.13 : méthodes employées pour le greffage de Fc sur les dendrimères poly(carbosilane)s.

Des électrodes modifiées constituées de ces dendrimères carbosilylés à terminaison Fc (D_1 , D_2 et D_3) de générations 0 (G_0 : 4 Fc terminaux) 1 (G_1 : 8 Fc terminaux) et 2 (G_2 : 16 Fc terminaux) ont été conçues dans le dichlorométhane.^{18, 19, 63} Le comportement des films formés a été étudié par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane et dans l'acétonitrile, en présence d'électrolyte support ($[Bu_4N^+][PF_6^-]$, 0,1M). Il montre une vague

d'oxydation parfaitement réversible avec $\Delta E_{pac}=0$. Ces films sont stables électrochimiquement et conservent leur électroactivité après plusieurs centaines de cycles d'oxydo-réduction (pas de phénomène de désorption ou de désactivation observés).

Les électrodes modifiées ont des applications en tant que médiateurs de détection enzymatique^{18, 19, 63, 64, 69} et dans la détection et la reconnaissance d'anions.^{18, 47, 63, 69} Les auteurs ont montré que l'ajout progressif de $[NBu_4][H_2PO_4]$ ou de $[NBu_4][HSO_4]$ dans une solution de dichlorométhane en présence de $[Bu_4N^+][PF_6^-]$, se traduit par une chute progressive de la vague d'oxydo-réduction caractéristique de l'espèce ferrocényle (au potentiel E_1), et par l'apparition progressive d'une seconde vague à un potentiel E_2 . La détection des anions Cl^- et Br^- se caractérise par un déplacement de la vague E_1 vers un potentiel E_2 avec une sélectivité moins importante que celle des ions $H_2PO_4^-$ et HSO_4^- . Le nombre d'équivalents introduits pour la détection des $H_2PO_4^-$ correspond au nombre de branches portés par les dendrimères.

Ainsi, une échelle de sélectivité de la reconnaissance moléculaire telle que $H_2PO_4^- > HSO_4^- > Cl^- > Br^-$ a été construite pour ces poly(carbosilane)s porteurs de Fc. Cette échelle a été reprise par les travaux d'Astruc (voir ci-dessous).

✓ Dendrimères porteurs de Fc pour la reconnaissance moléculaire.

Astruc et *al.* ont fait réagir le chlorure de ferrocénoyle sur des dendrimères diaminobutanes porteurs de 3, 9, 18, 36 et 72 terminaisons amines.^{46, 49} Les dendrimères obtenus ont été mis en présence de $H_2PO_4^-$, HSO_4^- , Cl^- , Br^- et NO_3^- . L'encombrement stérique a rendu les dendrimères porteurs de 36 et 72 groupements périphériques insolubles dans tout solvant organique. La CV des 3-Fc, 9-Fc et 18-Fc montre une vague d'oxydo-réduction réversible. Les ΔE_{12} ($\Delta E_{12} = |E_2 - E_1|$) ont été mesurés et les valeurs sont rassemblées au Tableau I.6 et résumées Figure I.7.

Tableau I.6 : Reconnaissance d'anions avec des dendrimères polyamines fonctionnalisées par des ferrocènes. ΔE_{12} observés après ajout progressif d'anions. Mesures faites par CV dans le dichlorométhane, concentration des dendrimères en solution : 0,001 mol/L électrolyte support Bu_4NBF_4 (0,1 mol/L), T amb, électrode de référence : SCE, électrode de travail et contre électrode : platine, vitesse de balayage : 100mV/s

Espèce	ΔE_{12} (mV)			
	H_2PO_4^-	HSO_4^-	Cl^-	NO_3^-
1-Fc	45	ε	ε	ε
3-Fc	110	30	ε	ε
9-Fc	220	65	20	ε
18-Fc	315	130	45	30

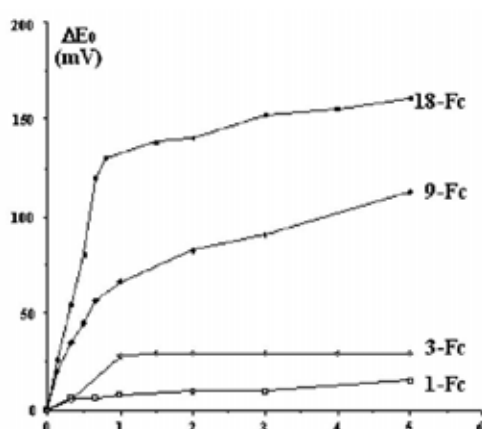


Figure I.7 : ΔE_{12} observé après ajout progressif de NBu_4HSO_4 . Mesures faites par CV dans le dichlorométhane, concentration des dendrimères en solution : 0,001 mol/L électrolyte support nBu_4BF_4 (0,1 mol/L), T amb, électrode de référence : SCE, électrode de travail et contre électrode : platine, vitesse de balayage : 100MV/s

Le déplacement des potentiels s'explique principalement par l'interaction électrostatique des espèces ferricinium et des anions, qui s'ajoute aux interactions de type $\text{X}^- \dots \text{H-N}$ (cf. Figure I.6). La Figure I.7 montre que ΔE_{12} , représentative de l'aptitude des espèces ferrocényle à reconnaître (et à interagir avec) un anion particulier, croît avec le nombre de générations (de 1-Fc à 18-Fc): c'est l'**effet dendritique**. Par ces travaux, les auteurs ont mis en évidence les différents mécanismes de reconnaissance moléculaire majoritaires : liaison H (H_2PO_4^- , HSO_4^-), interaction électrostatique (Cl^- , Br^-), encapsulation dans les cavités dendritiques (NO_3^-) (cf. Figure I.6).⁴¹

Astruc et ses collaborateurs ont étudié la sélectivité de la reconnaissance cationique pour des dendrimères dont le groupement Fc a été greffé par cycloaddition de Huisgen.⁵¹ Des dendrimères porteurs de $\text{G}_0\text{-N}_3 = 9\text{-N}_3$, $\text{G}_1\text{-N}_3 = 27\text{-N}_3$ et $\text{G}_2\text{-N}_3 = 81\text{-N}_3$ ont été

fonctionnalisées par des Fc dans un mélange THF/eau. La quantité de ferrocène greffés a été contrôlée par CV (équation de Bard-Anson) : hormis une légère adsorption perturbant la réponse électrochimique ils ont procédé au dosage par CV des ions Cu^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , ATP^{2-} et H_2PO_4^- (en présence de HSO_4^- et de Cl^-) en utilisant le même mode opératoire que celui précédemment décrit. Le Tableau I.7 regroupe les valeurs des ΔE_{12} obtenus pour chacun des ions et des dendrimères. Leur comportement en présence des anions H_2PO_4^- et ATP^{2-} est identique à celui observé pour les autres dendrimères à terminaison Fc. L'ajout progressif du Cu^+ a révélé un effet dendritique positif pour la reconnaissance de ce cation: plus la génération du dendrimère est élevée, plus la réponse électrochimique de celui-ci se trouve à un potentiel élevé, toutes choses égales par ailleurs. Pour les ions Pd^{2+} , la reconnaissance est équimolaire par rapport au groupe ferrocényltriazole, donc le dosage de ces ions peut se faire de façon précise et quantitative. Cette reconnaissance a lieu également avec le **monomère** ferrocényltriazole et de fait, par interaction avec le groupement **triazole**. Enfin, la reconnaissance des cations Cu^+ , Cu^{2+} et Pt^{2+} nécessite l'encapsulation dans les cavités dendritiques car, comme l'indique le Tableau I.7 il n'existe pas de signal lorsqu'ils sont mis en présence du seul monomère.

Tableau I.7 : Valeurs mesurées par CV des différences de potentiels obtenues par ion et par espèce ferrocényltriazole. Solvant : dichlorométhane, électrolyte support $[\text{n-Bu}_4\text{N}^+][\text{PF}_6^-]$ (0,1M), électrode de travail et contre électrode : platine, quasi référence : électrode d'argent, référence interne : FeCp^{*2}

		Reconnaissance de l'ion :					
		Cu^+	Cu^{2+}	Pd^{2+}	Pt^{2+}	ATP^{2-}	H_2PO_4^-
		ΔE_{12} (V)					
Monomère ferrocényltriazole	1-Fc	0	0	-0,145	0	-0,010	-0,010
Dendrimère ferrocényltriazole	9-Fc	-0,050	-0,090	-0,150	-0,110	-0,155	-0,200
	27-Fc	-0,080	-0,080	-0,140	-0,100	-0,110	-0,170
	81-Fc	-0,095	-0,070	-0,135	-0,095	-0,090	-0,155

Les auteurs ont utilisé ces mêmes dendrimères pour la catalyse du palladium et du platine (nous ne développerons pas ce sujet ici par souci de cohérence). Les cations de

palladium (II) coordonnés par les triazoles sont réduits en un colloïde de palladium (0), en présence de méthanol. La formation de nanoparticules de tailles contrôlées suivant la génération du dendrimère réducteur a donc été possible.⁷⁰

II.1.b. Les dendrimères cationiques [Fe(η^5 -C₅Me₅)(η^6 -N-Alkylaniline)]⁺

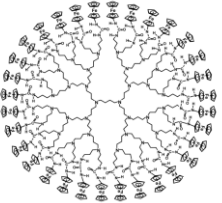
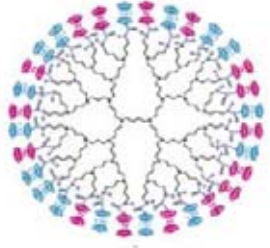
Des dendrimères capables de reconnaître sélectivement les ions Cl⁻ et Br⁻ ont été développés.

En 1999, Astruc et *al.* ont synthétisé des dendrimères polycationiques (3-FeAr, 24-FeAr).⁷¹ Le titrage de 1-FeAr, 3-FeAr et 24-FeAr avec les anions H₂PO₄⁻, HSO₄⁻, Cl⁻ et Br⁻ a été suivi par RMN du proton dans le DMSO deutéré, par étude de la variation du déplacement chimique des protons liés à la fonction amine (δ_{NH}) porteuse du groupement FeAr. Les résultats montrent un effet dendritique positif : plus la génération du dendrimère est élevée, plus celui-ci montrera un $\Delta\delta_{\text{NH}}$ important. Ce dendrimère reconnaît sélectivement : Cl⁻ > Br⁻ >>> HSO₄⁻ > H₂PO₄⁻ car la taille des anions Cl⁻ et Br⁻ correspond à la taille des cavités dendritiques. L'effet dendritique positif s'explique par l'effet conjugué de l'encapsulation de ces anions dans ses cavités avec l'attraction électrostatique entre FeAr⁺ et X⁻ et la formation de liaisons H avec ces ions électronégatifs. Le manque de reconnaissance des anions HSO₄⁻ et H₂PO₄⁻, plus gros, est du à leur taille empêchant leur encapsulation et la gêne stérique provoquée par la présence du ligand pentaméthylcyclopentadiényle empêche leur approche sur ces groupements.

II.1.c. Les dendrimères commerciaux fonctionnalisés par des Fc et/ou des Co*

Les dendrimères diaminobutanes (DAB), disponibles commercialement ont été fonctionnalisés par des Fc et/ou par des Co* par assemblage supramoléculaire ou par amidification (Tableau I.8).

Tableau I.8 : Principaux travaux portant sur le greffage de Fc sur des dendrimères polyamines DAB et leur utilisation dans la reconnaissance moléculaire.

Espèce	Nmax complexes organometalliques	Etude menée	Reconnaissance		Commentaires
			anions	autres	
DAB de générations 1 à 4 assemblés par liaison H avec des phénoltriallyles fonctionnalisés par des Fc (liaison amide) . ⁷²	96 Fc	CV	H_2PO_4^- (compétition avec la propylamine)		Effet dendritique positif
DAB de générations 1, 2 et 3 fonctionnalisés par des chlorocarbonylferrocène ^{69, 73-75} 	64 Fc	CV/ Microscopie à force atomique	$\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HSO}_4^- > \text{Cl}^-$	Complexation de la β -cyclodextrine : travail en milieu aqueux.	Précipitation des dendrimères de génération élevée sur l'électrode : production d'électrodes modifiées.
DAB-PPI de générations 1, 2 et 3 fonctionnalisés par des chlorocarbonylcobaltocènes ^{19, 76}	32 Co*	CV		Complexation de la β -cyclodextrine : travail en milieu aqueux.	Précipitation des dendrimères de génération élevée sur l'électrode : production d'électrodes modifiées.
DAB-PPI de générations 1, 2 et 3 fonctionnalisés par des chlorocarbonylcobaltocènes ET des chlorocarbonylferrocène ^{77, 78} 	19 Co* et 13 Fc	CV		Médiateurs de procédés enzymatiques anaérobiques, (Fc) et procédés électrocatalytiques en présence d'oxygène (Co) ^{78, 79}	Précipitation des dendrimères de génération élevée sur l'électrode : production d'électrodes modifiées.

Ces dendrimères ont également été fonctionnalisés par des groupements octamethylferrocène pour la détection enzymatique⁸⁰⁻⁸² (non développé ici).

II.2. Méthode convergente.

Les dendrimères à cœur composé d'une nanoparticule ont été étudiés par Astruc et *al.* à partir de 2001.^{49, 50, 83-86} Des nanoparticules d'or sont décorées par des dodécane-thiol, par réaction de Burst-Schiffin, puis par des dendrons silylferrocène ($A-(SiFc)_3$) ou amidoferrocène ($A-(amideFc)_3$) (A = groupement thiolé). Le contrôle du nombre de groupements AB_3 incorporés se fait lors de l'introduction de ces groupements dans le milieu réactionnel. Ainsi, des nanoparticules d'or décorées par des dendrons silylferrocène ou amidoferrocène ont été obtenus par voie convergente (cf. Schéma I.14).

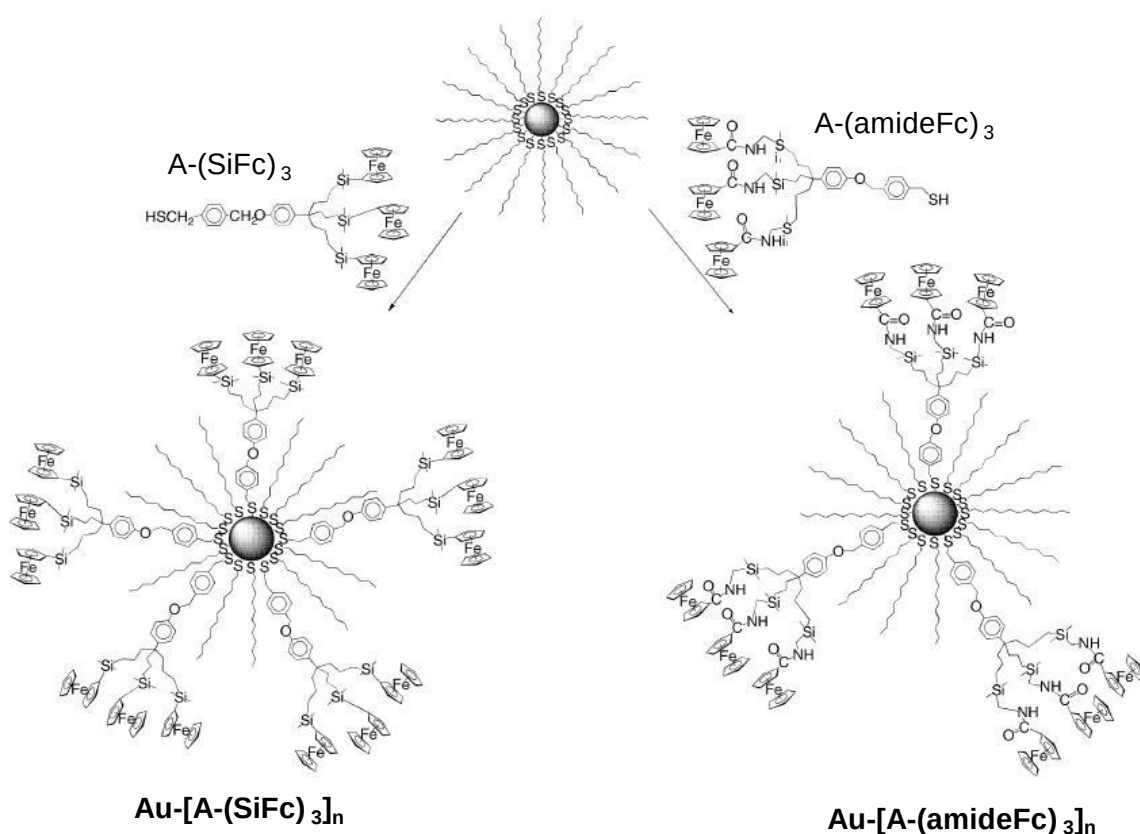


Schéma I.14 : Fonctionnalisation de particules d'or par des dendrons triferrocényles AB_3 par la méthode de substitution de ligand.

Des nanoparticules d'or ont également été décorées par des dendrons porteurs de 9 groupements ferrocènes. Cette fonctionnalisation ne peut pas être faite par réaction de substitution pour des raisons de congestion stérique. L'addition directe d'un mélange de dodécane-thiol et de dendrons silylferrocène ($A-(SiFc)_9$) est donc la technique choisie par l'équipe d'Astruc. (cf Schéma I.15).

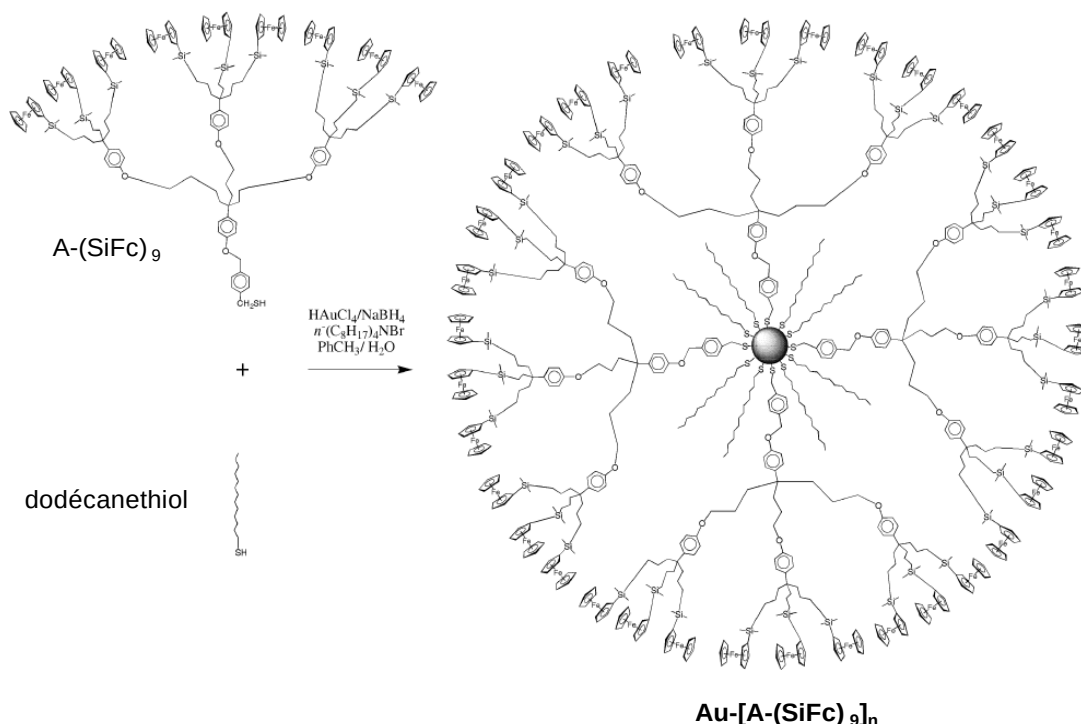


Schéma I.15 : Fonctionnalisation de particules d'or par des dendrons triferrocényles AB₉ par greffage direct.

La caractérisation par voltampérométrie cyclique montre que les particules dendritiques ne présentent qu'une vague d'oxydo-réduction, réversible et une bonne stabilité chimique et électrochimique. Des tests de reconnaissance moléculaire effectués sur les anions APT^{2-} , HSO_4^- et H_2PO_4^- ⁸⁷ présentent des caractéristiques regroupées Tableau I.9.

Tableau I.9 : Résultats obtenus lors des tests de reconnaissance moléculaire sur les anions APT^{2-} , HSO_4^- et H_2PO_4^- par les particules dendritiques $\text{Au-[A-(SiFc)}_3\text{]}_n$, $\text{Au-[A-(amideFc)}_3\text{]}_n$ et $\text{Au-[A-(SiFc)}_9\text{]}_n$.

	Particule dendritique			Commentaires
	$\text{Au-[A-(SiFc)}_3\text{]}_n$	$\text{Au-[A-(amideFc)}_3\text{]}_n$	$\text{Au-[A-(SiFc)}_9\text{]}_n$	
	Jusqu'à 150 Fc (25%)		Jusqu'à 360 Fc (20%)	
APT^{2-}	1 APT^{2-} est reconnu par 2 branches : présence de deux charges négatives. Reconnaissance en présence de Cl^- et de HSO_4^- .			Effet dendritique positif et production d'électrodes modifiées stables (CH_2Cl_2).
HSO_4^-	-	+ ($\Delta E_{12}=42\text{mV}$)	-	Reconnaissance majoritairement par liaison H :
H_2PO_4^-	++	++	++	Effet dendritique positif.

	($\Delta E_{12}=200\text{mV}$)	($\Delta E_{12}=200\text{mV}$)	($\Delta E_{12}=125\text{mV}$)	
--	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	--

Il est à noter qu'en 2007, le greffage de ferrocène s'est fait par l'introduction de fonctions acide carboxyliques, ester ou ferrocène à la périphérie de ces molécules, par métathèse, avec l'utilisation du catalyseur de Grubbs de deuxième génération. Ce travail a ouvert la voie à de nouvelles utilisations de ces dendrimères grâce à la présence de groupements jusqu'alors difficiles à placer en périphérie des dendrimères.⁸⁸ Enfin, ces nanoparticules d'or ont été fonctionnalisées par des groupements Fc également par chimie « Clic ».⁸⁹

Dans cette étude nous avons rassemblé les principaux résultats des travaux sur les dendrimères porteurs de complexes organométalliques en leur périphérie. La volonté d'Astruc et *al.* de définir et d'élargir la notion de batterie moléculaire a conduit à la conception de dendrimères géants et à la découverte de la notion d'encombrement volumique à leur périphérie. Capables d'endurer des cycles d'oxydo-réduction sans dégradation, à des potentiels dépendant du complexe organométallique greffé, ceux-ci sont également capables de reconnaître de façon sélective anions et cations. Les travaux effectués dans ce domaine par l'équipe d'Astruc et de Cuadrado expliquent les interactions mises en jeu dans le phénomène de reconnaissance, soulignant le rôle du complexe organométallique porté, de la taille de l'ion considéré, sa charge, et du type de greffage effectué. Selon le nombre de branches portées, un effet dendritique caractéristique de ces macromolécules est visible. Il ouvre la voie à des dosages d'ions nécessitant peu de matière.

La conception de polymères porteurs de ferrocène a également été étudiée. Macromolécules moins complexes à synthétiser que les dendrimères, leurs performances selon leur architecture et le nombre de ferrocène portés en leur périphérie sont discutées dans la partie suivante.

III. Les polymères porteurs de groupements ferrocène en leur périphérie.

III.1. Les polymères linéaires à groupements ferrocène pendants.

III.1.a. Méthodes de polymérisation employées pour la synthèse de polymères porteurs de ferrocène en leur périphérie et applications.

Le premier polymère à groupements Fc pendants connu a été le poly(vinylferrocène) (PvFc) synthétisé à partir de vinylferrocène (Schéma I.16).

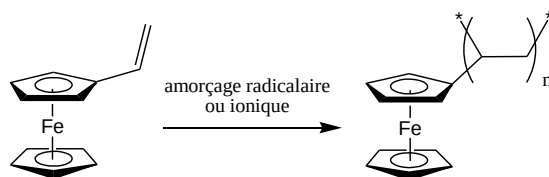


Schéma I.16 : Synthèse de poly(vinylferrocène) (PvFc).

La synthèse par polymérisation radicalaire amorcée par l'azobi(isobutyronitrile) (AIBN) a été rapportée en 1955 et produit des PvFc de masses molaires inférieures à 10 000g/mol.⁹⁰ L'étude complète des PvFc a été menée pour la première fois par Pittmann et *al.*⁹¹ en 1970 sur des polymères de masses molaires comprises entre $\bar{M}_n=5\ 000$ et 36 000g/mol. L'inconvénient de cette méthode est l'occurrence de réactions secondaires dues à l'interaction des Fc avec l'AIBN. En parallèle, George et Hayes ont également étudié l'homopolymérisation et la copolymérisation du vinylferrocène et ont déterminé sa vitesse de polymérisation. Celle-ci est différente de ce qui est généralement observé pour la polymérisation de composés organiques car elle n'est pas d'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à l'amorceur.⁹² En 1999, Frey et *al.* ont utilisé l'AIBN ainsi que le 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidiny-1-oxyl (TEMPO) pour polymériser et copolymériser le vinylferrocène avec le styrène.⁹³ L'homopolymérisation du vinylferrocène a conduit à des polymères de masse molaire $\bar{M}_n \leq 4\ 800$ g/mol tandis que la copolymérisation statistique avec le styrène a conduit à des copolymères de masse molaire allant jusqu'à 17 600g/mol (la présence de Fc atteint un taux de 42mol%). La synthèse des PvFc par voie anionique a été décrite en 1991 par Nuyken et *al.*⁹⁴ Des copolymères à blocs PvFc-co-

Polystyrène (PvFc-co-Ps) et PvFc-co-poly(méthacrylate de méthyle) (PvFc-co-PMMA) ont été également synthétisés par cette voie.^{95, 96}

La polymérisation de MMA à groupements pendants Fc a été effectuée par polymérisation radicalaire par Wright et coll.^{95, 96} Le polymère résultant ($\bar{M}_n=3,0.10^4$ g/mol) présente des propriétés applicables à l'optique non linéaire. En effet, les Fc sont des chromophores stables à haute température et photochimiquement résistants. Le cation ferricinium est également stable, rendant la présence de Fc sur des polymères à Tg contrôlée intéressante pour cette application. Les groupes de Descheneaux et Zentel se sont penchés sur des polymères porteurs de Fc en leur périphérie pour cette même application,⁹⁷⁻¹⁰³ sous la forme de polyméthacrylates et de polysiloxanes porteurs de dérivés thermotropiques de Fc,⁹⁷⁻⁹⁹ et sous la forme de polymères à squelette contenant des groupements azoxybenzène et des groupements Fc pendants.^{99, 104} Enfin, des copolymères issus de la copolymérisation radicalaire libre, amorcée par l'AIBN, de dérivés acrylate d'hexyle et de monomères acrylates porteurs de Fc a été menée, et les produits obtenus ont été étudiés pour leurs propriétés de cristaux liquides.^{100, 101}

Des polysilanes à groupements pendants Fc ont été obtenus par synthèse de Wurtz (Schéma I.17) à partir de phénylméthylsilane et de méthylferrocénylsilane.¹⁰⁵ La proportion de ces deux groupements dans le copolymère final va respectivement de 6 :1 à 27 :1.

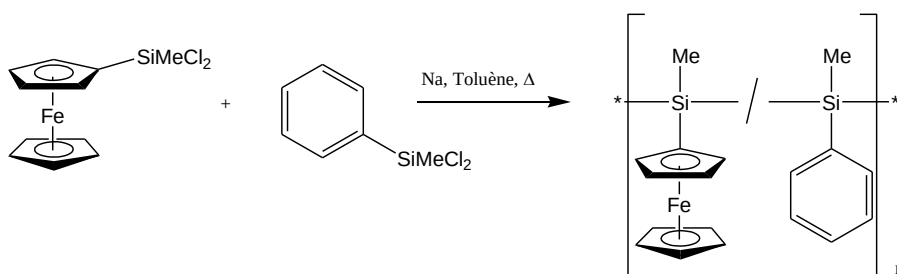
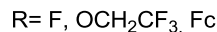
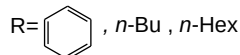


Schéma I.17 : Schéma de la synthèse de Wurtz des Fc-polysilanes.

La réaction de groupements Fc sur les poly(méthylphénylphosphazène)s,¹⁰⁶ poly(méthylbutylphosphazène)s, poly(méthylhexylphosphazène)s a également été réalisée,



présence de microstructures dans le polymère, relatives aux changements de conformation du polymère lors de l'oxydo-réduction.^{111, 114}

La polymérisation par métathèse par ouverture de cycle des norbornènes porteurs d'un Fc en présence d'amorceurs molybdène alkylidène a été rapportée par Schrock et al.^{115, 116} Le polymère synthétisé présente une masse molaire moyenne de l'ordre de 5 000 à 9 000g/mol avec une dispersité inférieure à 1,3 (cf. Schéma I.20). Les voltamogrammes ont montré que les Fc sont indépendants les uns des autres. Des phénomènes d'adsorption sur l'électrode sont observés. Ils dépendent de l'électrolyte support, de la taille du polymère et peuvent être évités en augmentant la taille du bloc non électroactif.

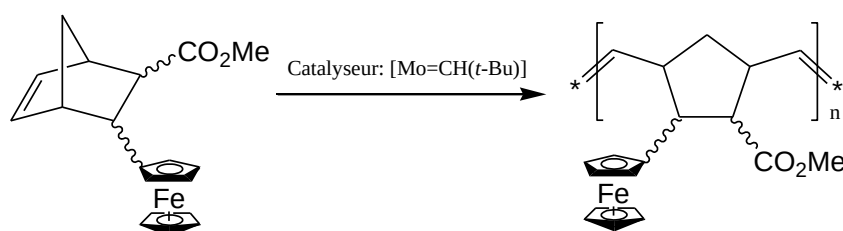


Schéma I.20 : Polynorbornène à groupements Fc pendants synthétisé par métathèse par ouverture de cycle.

Le greffage du 1-dodécaneethiol et du 1-mercapto-10-(exo-5-norbornen-2-oxy)décane, avec un ratio de 3 pour 1, a été mené sur des nanoparticules d'or de 3 nm, par réaction de Schriffin. Des dérivés de norbornène ferrocénylés (a et b, Schéma I.21) ont été polymérisés sur les 1-mercapto-10-(exo-5-norbornen-2-oxy)décane, par métathèse par ouverture de cycle, catalysée par le complexe Cl₂Ru(PCy₃)₂CHPh.¹¹⁷ Des particules d'or, dont la périphérie est constituée de poly(norbornène)s à groupements Fc pendants ont été obtenues. La caractérisation électrochimique montre la participation de chacun des groupements a et b, caractérisée par deux vagues successives réversibles. Après plusieurs cycles les auteurs ont constaté qu'aucun polymère n'a été dégradé ni séparé de la nanoparticule d'or. Ces supports sont donc transposables à une application comme réservoir d'électrons.

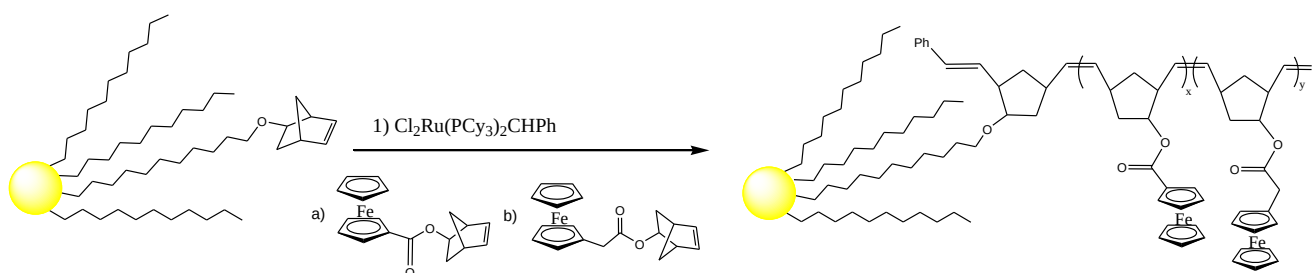


Schéma I.21 : Fonctionnalisation de particules d'or par des polynorbornènes porteurs en leur périphérie de groupements Fc pendants.

La recherche de molécules actives contre le cancer a conduit à la conception de polymères hydrosolubles et biocompatibles porteurs de groupements Fc. En effet, les ions ferricinium limitent la prolifération des cellules cancéreuses. Ainsi, des polyamides à groupements Fc latéraux ont été synthétisés par polycondensation et par addition de Michael.¹¹⁸ Un exemple est présenté Schéma I.22 : la réaction du polyamide et du *N*-succinimidyl 4-ferrocenylbutanoate conduit à la formation d'un polymère porteur de groupements Fc latéraux, avec un taux d'incorporation de Fc allant de 3,5 à 6,6mol%.

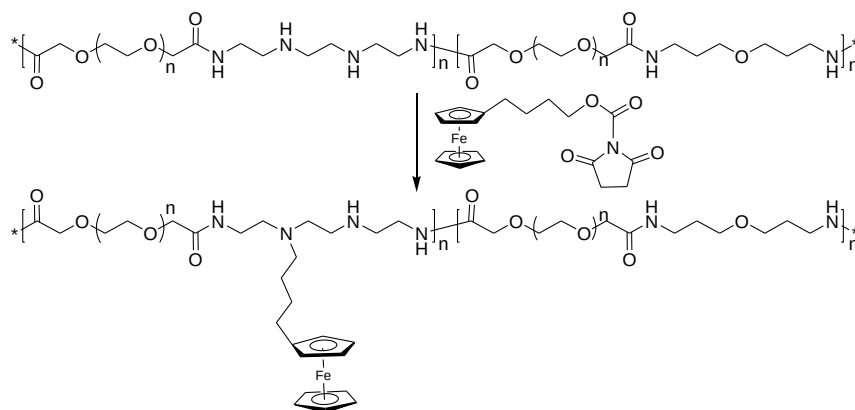
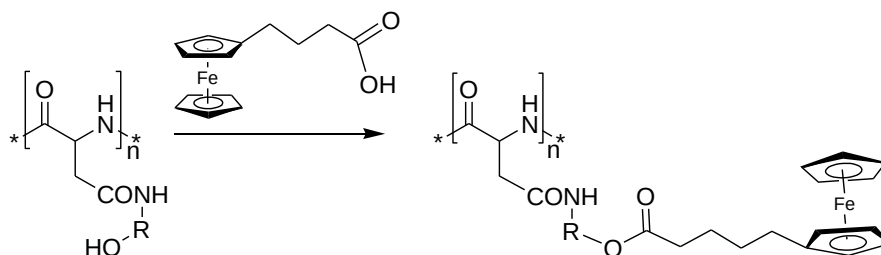


Schéma I.22 : synthèse d'un polyamide porteur de Fc latéraux, soluble dans l'eau.

Le polyaspartamide (polyamide-oligo-oxyde d'éthylène) hydrosoluble, a été fonctionnalisé par la réaction de l'acide ferrocènebutanoïque sur les groupements OH pendants au polymère (Schéma I.23).



R = CH₂ ou (CH₂)₂O(CH₂)₂

Schéma I.23 : Réaction de l'acide ferrocènebutanoïque sur le polyaspartamide.

Ces exemples montrent la capacité pour un système hydrophobe tel que le Fc à être solubilisé dans un milieu aqueux grâce à la composition chimique du polymère sur lequel il est greffé.¹¹⁹

L'incorporation de groupements Fc par chimie « Clic »¹²⁰ sur des polyacétylènes porteurs de liaisons pendantes chlorées (P1, $\bar{M}_w$ =27 800g/mol, $\bar{D}$ = 1,8) ou azidées (P2, $\bar{M}_w$ =15 400g/mol, $\bar{D}$ =2,2) est décrite Schéma I.24. Ces greffages conduisent respectivement aux polymères P3 (%Fc=52,5mol%, $\bar{M}_w$ =31 300g/mol, $\bar{D}$ =1,46) et P4 (%Fc=33,2mol%, $\bar{M}_w$ =19 000g/mol, $\bar{D}$ =1,85). Alors que P1 et P2 commencent à se dégrader à 250°C lors de l'analyse thermogravimétrique, P3 et P4 montrent une résistance allant jusqu'à 300°C. La caractérisation de P3 et P4 par CV montre une vague d'oxydation à 0,05V/ECS et deux vagues de réduction à 0,15V/ECS et -0,05V/ECS. Le pic de réduction situé à 0,15V/ECS a été attribué à un transfert de charges entre le ferrocène donneur d'électrons et le groupement triazole, accepteur d'électrons.

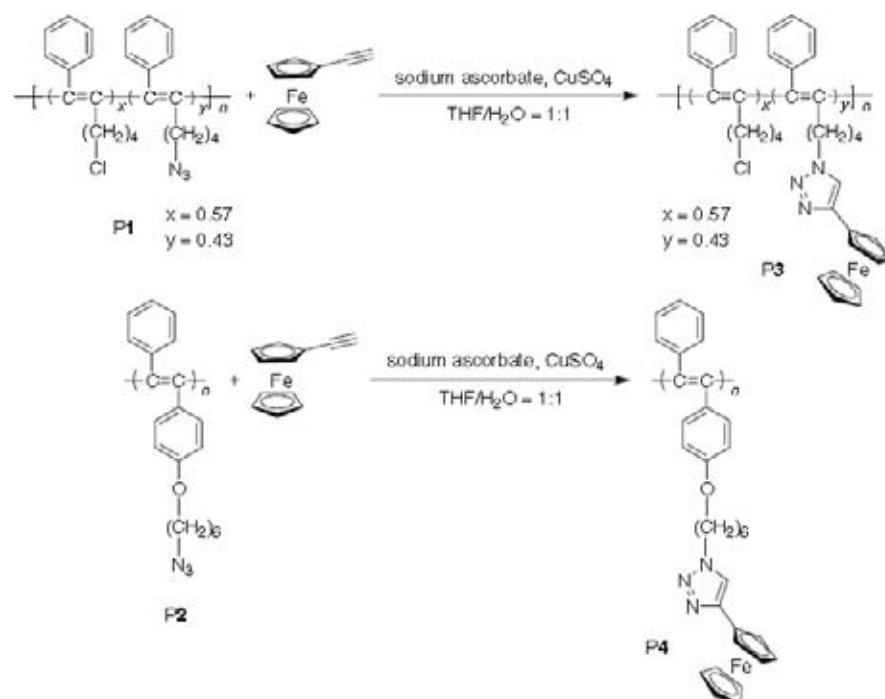


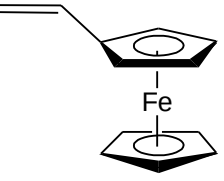
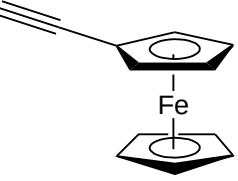
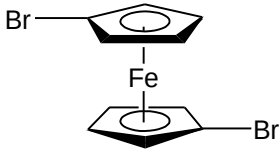
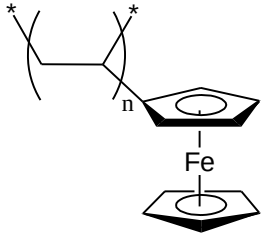
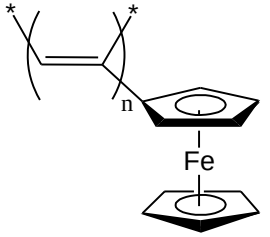
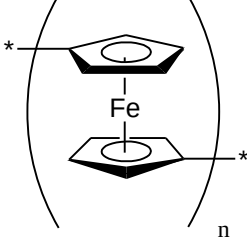
Schéma I.24 : Réactions de greffage de l'ethynylferrocène sur P1 et P2.

III.1.b. Exemple d'utilisation de polymères linéaires porteurs de Fc en tant que cathode secondaire.

Les performances de polymères porteurs de Fc ont été étudiées afin de discuter de leur intérêt dans la conception de cathodes secondaires dans un système de stockage d'énergie.¹²¹ Dans ces systèmes, les transferts d'électrons doivent être rapides, réversibles et ne pas entraîner de dégradation du matériau constitutif du système de stockage. C'est dans cette optique que trois polymères porteurs de Fc ont été synthétisés. Le Tableau I.10 résume les principales étapes de synthèse des polymères.

L'analyse des cycles charge/décharge montre un processus totalement réversible ayant lieu à une moyenne de 3,2V/Li-Li⁺.

Tableau I.10 : Récapitulatif des monomères et polymères utilisés/synthétisés pour la fabrication d'une cathode secondaire.

Monomère			
Polymère			
Nom	Poly(vinylferrocène) (PVFc)	Poly(éthynylferrocène) (PEtFc)	Poly(ferrocène) (PFc)
Conditions de polymérisation	2,2'-azoisobutyronitrile (AIBN), toluène sec, 60°C, 48H	(nbd)Rh ⁺ [η ⁶ -PhBPh ₃] ⁻ , THF, 30°C, 24H	Mg, Ni(dppf)Cl ₂ , THF sec, Tamb, 24H
Solubilité	oui (solvants usuels)	non	oui (solvants usuels)
Rendement	12 à 42% (selon la quantité de monomère introduite)	96%	71% (indifféremment de la présence de Ni(dppf)Cl ₂)

L'efficacité du transfert de charges (% d'électrons participant aux cycles charge/décharge) du PVFc est de 83%. Les PEtFc et PFc montrent respectivement des plateaux de décharge peu stables et des cycles charge/décharge peu réversibles. Ces phénomènes sont dus à leur insolubilité partielle. Après 300 cycles, le PVFc perd 5% de sa capacité de charge (perte plus importante pour les PFc et PEtFc), et présente une efficacité coulombique égale aux matériaux actuellement utilisés dans les batteries (ratio de capacités de décharge entre les cycles 100 et 200 ; 200 et 300).

Ce travail montre la capacité d'accumulation de charges de ces matériaux lors des cycles charge-décharge, totalement réversibles, avec peu de perte après plusieurs centaines de cycles. Les Fc n'étant pas électrochimiquement communicants, chaque Fc se comporte comme un donneur de charges indépendant, dont le nuage électronique n'est pas influencé par une conjugaison du polymère, ou par un Fc voisin. L'intérêt de l'utilisation d'un polymère conjugué porteur de Fc latéraux comme cathode secondaire réside dans le fait qu'il permet la pénétration des électrolytes dans la matrice. Electrochimiquement actif, il peut être chargé et déchargé par une réaction d'oxydo-réduction avec les anions constituant l'électrolyte.

Ainsi l'utilisation d'un polypyrrole porteur de ferrocène comme cathode pour batteries au lithium a également été rapportée.¹²² Les caractéristiques du système montrent un court plateau de charge à 3,5V/ Li⁺-Li et une capacité de 65mA.h/g (20mA.h/g pour le polypyrrole seul). Il a été souligné que les performances de ces systèmes sont médiocres et les auteurs ont proposé un composite polypyrrole/LiFePO₄ à la place, montrant des performances plus intéressantes.

III.2. Les polydendrons porteurs de Fc.

Astruc et ses collaborateurs se sont aussi intéressés à la synthèse de polymères porteurs de dendrons ferrocéniques.¹²³ Deux voies ont été étudiées, chacune mettant en œuvre le dendron A phénoltriallyle. La voie A consiste en la polymérisation radicalaire amorcée par l'AIBN du dérivé styrénique porteur de trois Fc. (Schéma I.25). Les polymères formés (Poly-DFc1) ont une masse molaire moyenne $\bar{M}_n = 160\,000$ g/mol et une dispersité $\bar{D}=1,9$. Le rendement de cette synthèse est de 30% (formation de précipité insoluble).

La voie B met en jeu la fonctionnalisation par chimie « Clic » d'un polystyrène porteur de fonctions azotures pendantes (Schéma I.26). Le polymère final (Poly-DFc2) a pour masse molaire moyenne en nombre $\bar{M}_n = 34\,600$ g/mol et une dispersité $\bar{D}=1,58$. Le rendement de cette réaction est de 85%.

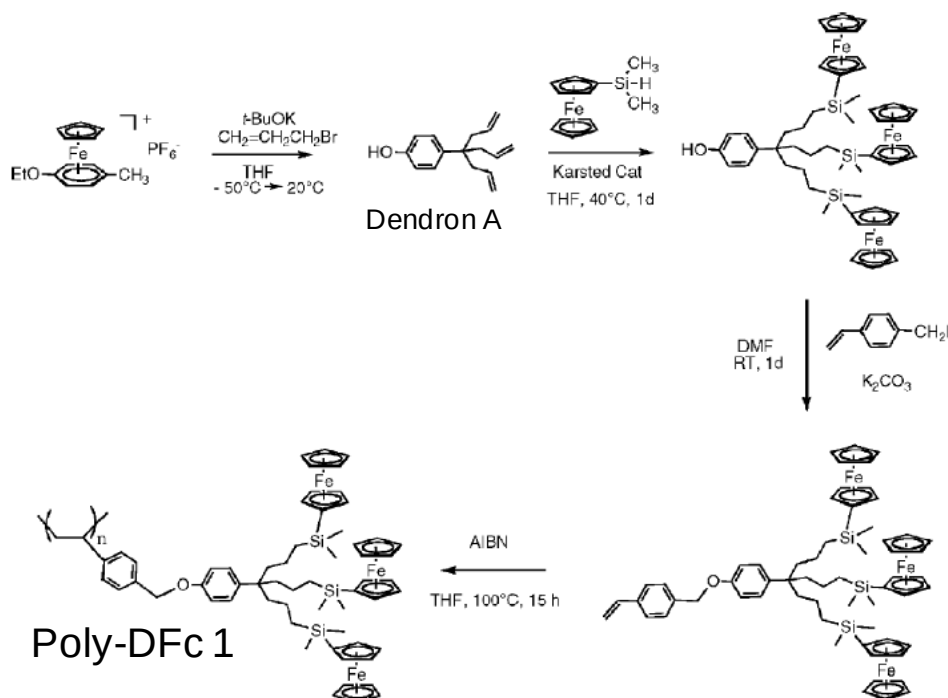


Schéma I.25 : Détail de la synthèse du polydendron à terminaisons ferrocène (Poly-DFc1), par la voie A

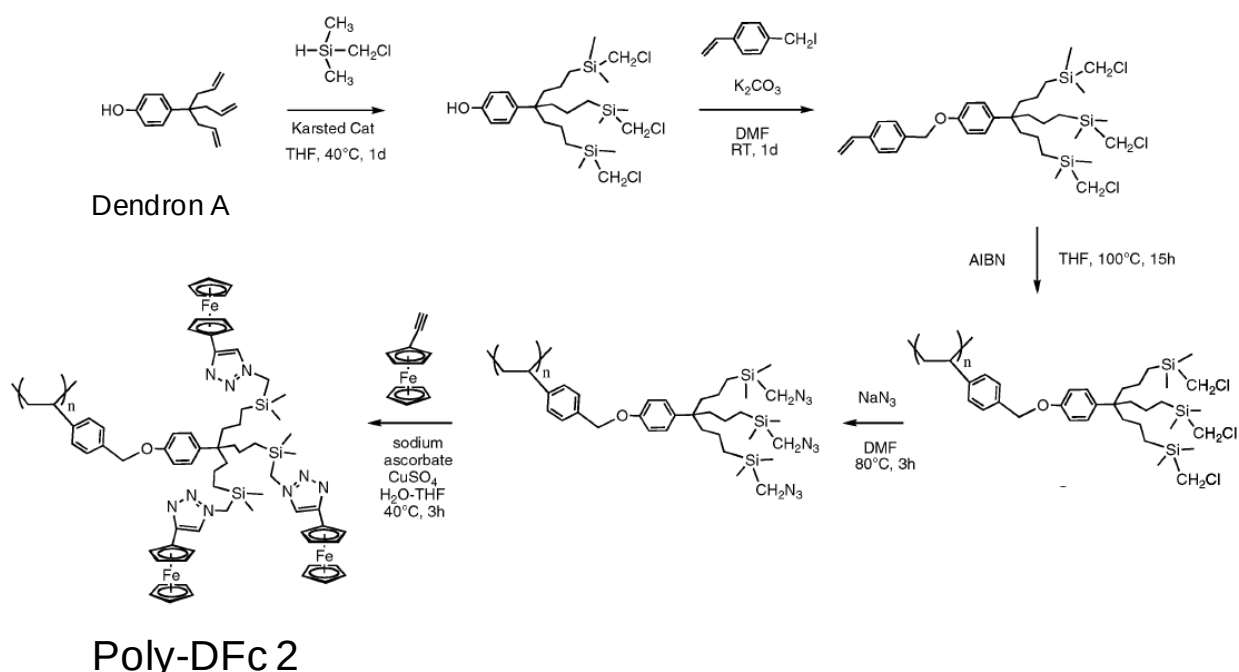


Schéma I.26 : Détail de la synthèse du polydendron à terminaisons ferrocène (Poly-DFc2), par la voie B

La caractérisation de ces deux polymères par CV dans le dichlorométhane (électrolyte support : $[\text{Bu}_4\text{N}^+][\text{PF}_6^-]$, 0,1 M, vitesse de balayage : 400mV/s à 20°C, électrode

de travail et contre électrode sont en platine, une électrode d'argent a été utilisée comme quasi-référence) montre pour chacun des polymères une seule vague d'oxydo-réduction, caractéristique de l'indépendance de chacun des groupements Fc portés par les dendrons du polymère (vague localisée à $E_{1/2}=0,69\text{V}/\text{FcP}^*_2$). Cependant, la très forte masse molaire du Poly-DFc1 provoque son adsorption sur l'électrode de platine, empêchant ainsi le calcul par l'équation de Bard-Anson du nombre d'espèces ferrocéniques présentes. En ce qui concerne le Poly-DFc2 qui s'adsorbe peu, le calcul du nombre moyen d'électrons échangés montre la présence de 153 groupements ferrocène en moyenne.

Les caractérisations par diffusion dynamique de la lumière et AFM montrent que le Poly-DFc1 a tendance à s'agréger (due à sa forte masse molaire) contrairement au Poly-DFc2. Enfin, ces polymères ont pu servir à la formation d'électrodes modifiées, stables chimiquement et électrochimiquement.

III.3. Les copolymères d'architecture peigne ou dendritiques porteurs de Fc

La synthèse de polymères en peigne et de type dendrigrafts a été réalisée par Deffieux et al.¹²⁴⁻¹²⁶ Les réactions de couplage successifs du polystyrène (PS) avec des poly(chloroéthylvinylether)s (PCEVE) ont permis la construction de ces nano-objets, à dispersité raisonnablement faible et à rendements élevés (cf. Schéma I.27).

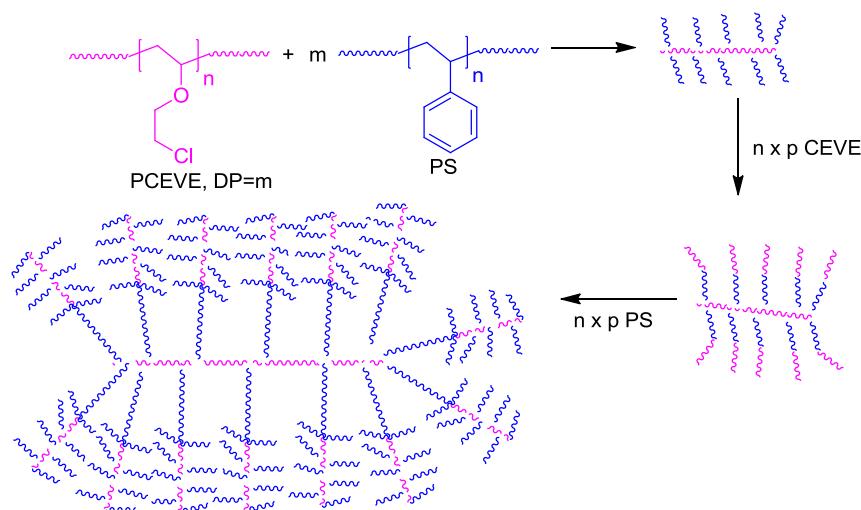


Schéma I.27 : Schéma général de la construction de peignes et de dendrigrafts par itérations successives de PS et de PCEVE.

Ces macromolécules ont pour terminaison des fonctions bis-hydroxyle. Ainsi, la réaction du ferrocèncarboxaldéhyde sur un bis-hydroxyle conduit à l'acétal porteur de Fc.²⁰ Elles présentent une topologie moins parfaite que les dendrimères. L'étude du greffage de Fc et de la réponse électrochimique de chaque macromolécule fonctionnalisée (peignes et dendrigrafts) a permis de comprendre leur comportement en solution. Les PS linéaires fonctionnalisés par des Fc ont une réponse électrochimique dont l'intensité dépend du nombre moyen d'espèces **actives** par chaîne, suivant l'équation de Randles-Sevcik : $I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C$. Or, le travail mené par Julien Bernard montre que, bien que la vague d'oxydation soit réversible et tous les ferrocène équivalents, plus le degré de polymérisation du PS ($\overline{DP}_n$) est élevé, moins les ferrocène sont accessibles pour l'électrode de travail. Cela est dû à la formation d'une pelote statistique du polymère en solution : il peut encapsuler de ce fait le Fc présent à son extrémité. Le nombre d'électrons transférés par chaîne PS varie de 56% (pour un $\overline{DP}_n$ de 40) à 19% pour un $\overline{DP}_n$ de 110. La longueur de chaîne gêne donc le transfert d'électrons des Fc à l'électrode. De plus, bien que la vague d'oxydo-réduction soit unique, le transfert électronique est lent, car la différence de potentiels entre le pic d'oxydation et le pic de réduction $E_{p_{anodique}} - E_{p_{cathodique}} = \Delta E_{pac} = 100 \text{ mV}$ (>56mV pour un système dit rapide électrochimiquement).

L'étude des PCEVE ramifiés à branches PS (« peignes ») montre des résultats similaires : plus la chaîne « de cœur » est longue, plus le transfert d'électrons des Fc portés à chaque branche du « peigne » est gêné passant de 48% pour un $\overline{DP}_n$ de cœur PCEVE de 135 à 17% pour un $\overline{DP}_n$ de cœur de 760. Enfin, plus la longueur du polymère constituant la ramification du « peigne » est longue, moins le transfert d'électrons est possible. A cela s'ajoutent des phénomènes d'adsorption du polymère à la surface de l'électrode parasitant le signal du transfert d'électrons.

L'étude des dendrigrafts fonctionnalisés par des Fc montre un comportement proche des dendrimères (résultat attendu par les auteurs). En effet, la vague d'oxydo-réduction est moins large et bien que des phénomènes d'adsorption interviennent lors de l'analyse par CV, le calcul du nombre d'électrons échangés lors du transfert d'électrons montre que chaque groupement Fc participe au transfert électronique. Les dendrigrafts présentant une conformation globulaire, les Fc greffés sont présents et accessibles en leur périphérie car la congestion stérique de surface empêche un repli des fonctions vers l'intérieur de la macromolécule. Des électrodes modifiées stables électrochimiquement ont été créées en milieu organique (THF). Cependant, la nature hydrophobe du polystyrène rend impossible toute utilisation de ces électrodes en milieu aqueux en tant que médiateurs de catalyse enzymatique pour la détection du glucose (cf. travaux de Cuadrado et *al.*).

III.4. Les polymères hyperramifiés porteurs de Fc en leur périphérie

Les travaux de Tang et coll. présentés ici portent sur la synthèse de polymères hyperramifiés porteurs de groupements ferrocényle obtenus par co-polycyclotrimérisations (synthèses de type 'one-pot', transformant trois triple liaisons en un groupement benzène). Les objectifs des travaux présentés visent la synthèse de polymères solubles dans le plus grand nombre de solvants organiques, et pouvant être utilisées comme céramiques magnétiques après pyrolyse. Ici nous développerons les faits marquants de ces recherches ainsi que les résultats obtenus en voltampérométrie cyclique.

La copolycyclotrimérisation du [(E)-2-(1-ferrocenyl)vinyl]-m/p-phénylacétylène (noté [(E)Fc-1(m/p)] avec le 1,8-nonadiyne en présence de dérivé de tantale ($\text{TaBr}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$) dans le toluène donne lieu à la formation d'espèces hyperramifiées polyphénylène avec des rendements allant jusqu'à 100% (cf. Schéma I.28).¹²⁷

Ces molécules sont solubles dans les solvants organiques usuels (chloroforme, THF, dichlorométhane, toluène, DMSO, DMF, etc.). La réaction suivie par RMN du proton et du

carbone, montre l'apparition des pics du ferrocène à 4,51ppm, 4,31ppm et 4,16ppm ce qui permet un dosage de la quantité molaire moyenne de Fc présent dans la molécule. Les positions méta ou para des groupements Fc n'a pas d'effet sur leur comportement chimique et électrochimique. Les analyses thermogravimétriques montrent une stabilité thermique allant jusqu'à 466°C (phénomène connu lorsque des Fc sont présents dans une molécule).

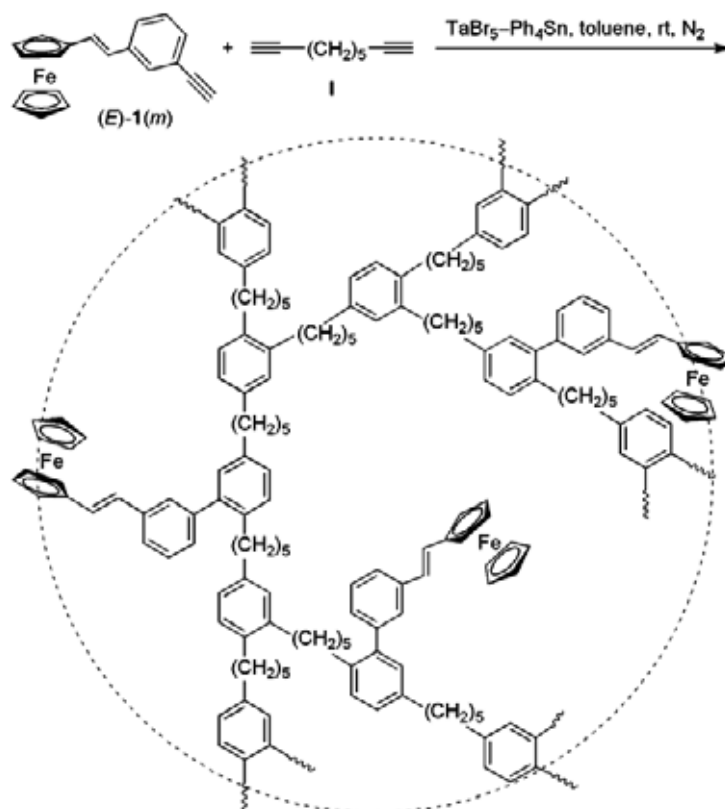


Schéma I.28 : Schéma de synthèse des polymères hyperramifiés polyphénylènes porteurs de groupements Fc

Par la suite, les travaux effectués ont visé l'amélioration des rendements de synthèse et la solubilité des polymères obtenus en plaçant le groupement alcyne en position *para* par rapport au groupement Fc¹²⁸ ou à travailler avec des structures conjuguées. Cette dernière étude est traitée dans la partie IV de ce chapitre.

D'autres travaux sur les polymères hyperramifiés porteurs de Fc ont été rapportés par Tan et *al.*¹²⁹ pour la synthèse de poly(ether)s hyperramifiés, synthétisés par polymérisation cationique, porteurs de groupements Fc, greffés par estérification (notés HBPO-Fc). Deux taux de greffage de Fc ont été testés (par CV et spectroscopie UV-Visible), notamment pour

leurs propriétés dans la reconnaissance moléculaire. Pour des taux élevés de Fc, les HBPO-Fc ont montré une aptitude à reconnaître les anions H_2PO_4^- , Br^- et HSO_4^- . La sélectivité de la reconnaissance a été attribuée à la formation de liaisons entre l'anion et la fonction carbonyle. Pour un taux de greffage plus faible, une meilleure définition de la vague d'oxydo-réduction a été visible, due à l'accessibilité des groupements Fc, et la reconnaissance moléculaire s'est effectuée par deux mécanismes en compétition : la formation de liaisons H avec l'anion et la formation de liaison anion-groupement carbonyle. Cela a mené à une affinité majoritaire pour les ions H_2PO_4^- , puis HSO_4^- , puis Br^- (par ordre d'affinité). La CV a montré un comportement électrochimique réversible bien que lent (ΔE_{pac} compris entre 170 et 400mV >56mV). La reconnaissance moléculaire s'est caractérisée par une réduction de l'intensité des pics d'oxydo-réduction, mais quasiment aucun effet sur le potentiel électrochimique des HBPO-Fc n'a été mis en évidence.

La détection à des fins biologiques, en particulier l'aptitude des polymères porteurs de Fc à être des médiateurs électrochimiques de la détection de glucose par l'enzyme glucose oxydase, a été étudiée. En effet, une interaction électrostatique se crée entre la glucose oxydase et les groupements Fc. Celle-ci n'a pas d'effet sur les performances électrochimiques du Fc. En revanche, en présence de glucose, la protéine va se lier à ce dernier, ce qui aura pour effet de modifier la réponse électrochimique des Fc. C'est pourquoi Yang et *al.* ont greffé des Fc par alkylation d'un ferrocènealdéhyde sur les amines primaires d'une matrice de chitosan.¹³⁰ Ils ont constaté une réponse électrochimique d'autant plus forte que la concentration en Fc est élevée dans la matrice. Nagarale et *al.* ont également étudié cette thématique en travaillant sur une matrice composite chitosan-polysiloxane-Fc et ont démontré également l'intérêt de ces matériaux pour la détection du glucose.¹³¹

Des travaux sur les poly(siloxane)s hyperramifiés porteurs de Fc ont été menés, mais ne seront pas développés ici. En effet, ceux-ci relatent des phénomènes de communication électrochimique, conduisant à des oxydo-réductions multiples.¹³²⁻¹³⁶ Dans notre étude, nous

travaillons sur des matériaux dont les vagues d'oxydo-réduction sont bien distinctes et dont les groupements Fc sont indépendants les uns des autres.

IV. Les polymères π -conjugués porteurs de Fc.

Le comportement électrochimique des polymères semi-conducteurs porteurs de groupements organométalliques a été étudié et deux comportements distincts ont été mis en évidence : a) celui pour lequel le complexe organométallique et la matrice semi-conductrice possèdent un potentiel rédox commun et, b) celui pour lequel les potentiels rédox du polymère et du complexe organométallique sont distincts.¹³⁷ Dans le premier cas, le système synthétisé polymère/complexe peut servir d'amplificateur électrochimique ou d'interrupteur pour la détection et la reconnaissance moléculaire, pour l'électrocatalyse et pour des appareillages photoélectroniques.¹³⁷ Dans le deuxième cas, la matrice polymère et le complexe organométallique présentent des réponses électrochimiques distinctes. Ces matériaux sont utilisés comme médiateurs ampérométriques pour la détection de glucose, dans la conception de matériaux ferromagnétiques, dans la reconnaissance moléculaire. Des complexes à base de Ruthénium, Cuivre, Zinc et Cobalt sont utilisés pour le premier cas de figure. Notre étude portant sur les dérivés de ferrocène rattachés à une matrice conjuguée, les caractéristiques électrochimiques qui seront mises en évidence entreront dans le deuxième cas de figure, b) : la matrice polymère et le complexe organométallique présentent des réponses électrochimiques distinctes.

IV.1. Polymères π -conjugués linéaires, porteurs de Fc pendants

La synthèse de structures conjuguées porteuses de Fc en leur périphérie a été effectuée par polymérisation par métathèse de dérivés alcynes de ferrocène (Schéma I.29) par Buchmeiser et al.¹³⁸⁻¹⁴¹

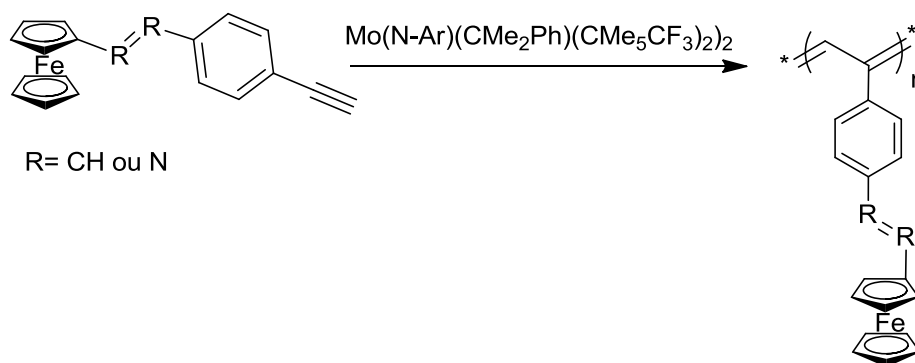


Schéma I.29 : Synthèse par métathèse de polyacétylènes porteurs de Fc.

Il a été montré que la solubilité des polymères porteurs de groupements diazènes est réduite par rapport à celle des polymères porteurs d'un simple groupement alcène.¹³⁹ La masse molaire moyenne atteinte par les polymères porteurs de diazènes est supérieure à celle des polymères pour lesquels $R = CH$. Ils présentent également la particularité d'absorber à une longueur d'onde $\lambda(\text{abs max polyacétylènes } N=N \text{ Fc}) > \lambda(\text{abs max polyacétylènes } CH=CH \text{ Fc})$. Après greffage sur des particules de silice, ces polymères ont été utilisés pour la reconnaissance moléculaire.¹⁴¹

La synthèse de poly(pyrrole)s à groupements Fc pendants a été effectuée par électropolymérisation de monomères fonctionnels ou bien par post-fonctionnalisation du polymère adsorbé.⁵ Les premiers travaux de post-fonctionnalisation de polypyrrole par des Fc ont été réalisés en 1985 par Velazquez et *al.*¹⁴² en faisant réagir du chlorure de ferrocénoyle sur un film de polypyrrole électropolymérisé sur une électrode. Seules quelques fonctions pyrrole de surface ont été ainsi fonctionnalisées, c'est pourquoi dans cette étude, la réponse électrochimique du polypyrrole est plus intense que celle des groupements Fc. La post fonctionnalisation d'un film de polymère semi-conducteur a également été effectuée sur du polythiophène pour la détection d'anticorps et d'enzymes.¹⁴³ De même, Iraqi et *al.* ont utilisé cette approche pour greffer des Fc sur des polythiophènes régioréguliers, pour une application dans le photovoltaïsme et pour la conception de capteurs biologiques.¹⁴⁴

Par la suite, des dérivés pyrrole fonctionnalisés Fc ont été électropolymérisés, majoritairement en milieu organique (acétonitrile), bien que quelques caractérisations

électrochimiques du film formé aient pu être effectuées en milieu aqueux (pour la détection de glucose).¹⁴⁵ Le schéma I.30 représente un Fc disubstitué par des pyrroles.

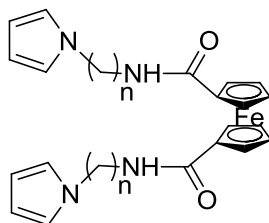


Schéma I.30 : Groupement Fc disubstitué par des pyrroles.

L'électropolymérisation des pyrroles a été effectuée, avec $n=3$, par Eaves et *al.*^{146, 147} Le film formé sur l'électrode de travail a une réponse électrochimique au potentiel du monomères, cependant, il subit une dégradation après plusieurs cycles d'oxydo-réduction. La conductivité du film formé présente également une conductivité basse. La copolymérisation avec le N-méthylpyrrole a permis d'améliorer ces résultats, notamment en formant un polymère résistant aux cycles d'oxydo-réduction et d'une conductivité supérieure à 10^{-8} S/cm. L'électropolymérisation des monomères 1,¹⁴⁸ 2,¹⁴⁸ 3,¹⁴⁹ 4,¹⁵⁰ 5¹⁵¹ et 6¹⁵² (Schéma I.31) a formé des films résistants aux cycles d'oxydo-réduction.

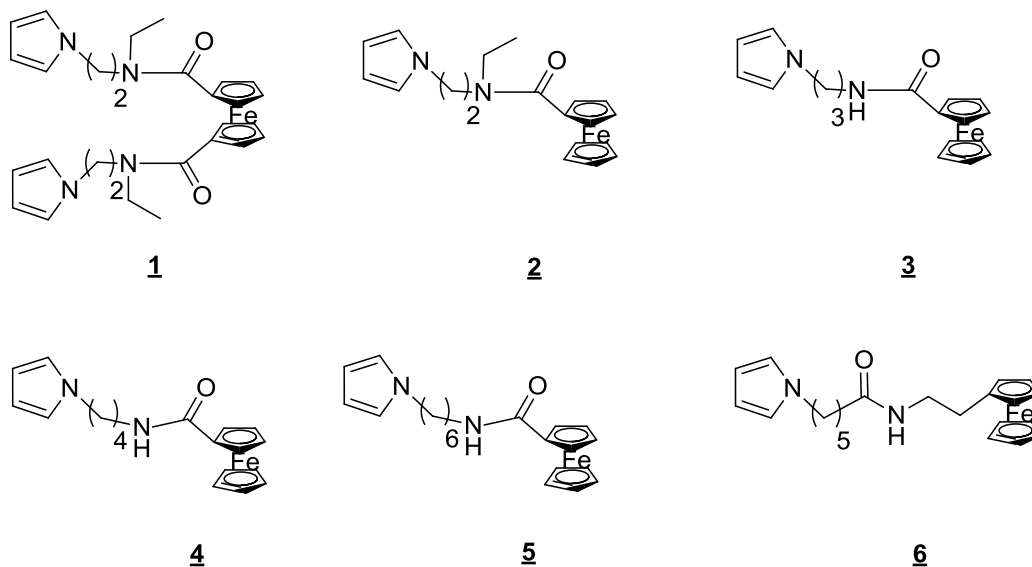


Schéma I.31 : Monomères électropolymérisés formant un film stable électrochimiquement.

Le polymère formé par 4 a été étudié pour la détection d'ions H_2PO_4^- et d' ATP_2^- . Celui formé par 5 a permis l'étude du transfert de charge entre un superconducteur et les Fc

présents sur la matrice polypyrrole. Le manque de reproductibilité de la réponse électrochimique des groupements Fc lors du test par voltampérométrie cyclique du polymère issu de **3** a indiqué une passivation, à laquelle les auteurs ont pallié en copolymérisant **3** avec du pyrrole. L'électropolymérisation de **6** a conduit à un polymère utilisé dans des applications biomédicales.¹⁵² La réponse électrochimique des polymères issus de ces monomères montre deux oxydo-réductions distinctes, sauf pour le polymère issu de **3**. Des monomères pyrrole reliés à un groupement Fc par une chaîne aliphatique de longueur variable ($n = 2$,¹⁵³ **4**,¹⁵⁴ **6**,¹⁵⁵ ou **3**¹⁵⁶) ont été synthétisés (cf. schéma I.32).

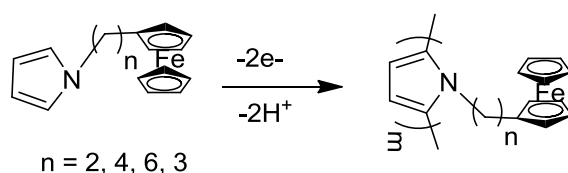


Schéma I.32 : Principe de la polymérisation de dérivés Fc de pyrrole.

Le greffage de l'unité Fc a pour effet d'augmenter le potentiel d'oxydation du pyrrole vers des valeurs plus positives. Pour $n=2$, **4** et **3** l'électropolymérisation n'a pu avoir lieu, ce qui est probablement dû à une interaction électrostatique entre le groupement Fc chargé positivement et le pyrrole (noté py) ; ce qui a pour effet de perturber l'oxydation de ce dernier et donc d'empêcher la déprotonation du cation radical ($py^{\bullet+}$) avant l'étape de formation de dimère. Les auteurs ont cependant pu synthétiser par voie électrochimique un copolymère Polypy-co-Poly(py-Fc) avec des unités pyrrole et pyrrole-Fc. Ces copolymères ont été utilisés pour la détection et la quantification de l'enzyme cytochrome C en solution.¹⁵⁶ Des études similaires ont été effectuées avec des dérivés pyrrole substitués en position 3 par des groupements Fc. Les polymères formés ont des applications dans la reconnaissance moléculaire,¹⁵⁷⁻¹⁶⁶ dans la formation de films ordonnés,¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ Le dérivé de pyrrole tel que $n=6$ (**10**)^{155, 170} et des dérivés de thiophène (**7**, **8**, **9**)^{5, 155, 171-174} porteurs de fonctions ferrocène, ont été polymérisés par voie électrochimique. (cf Schéma I.33).

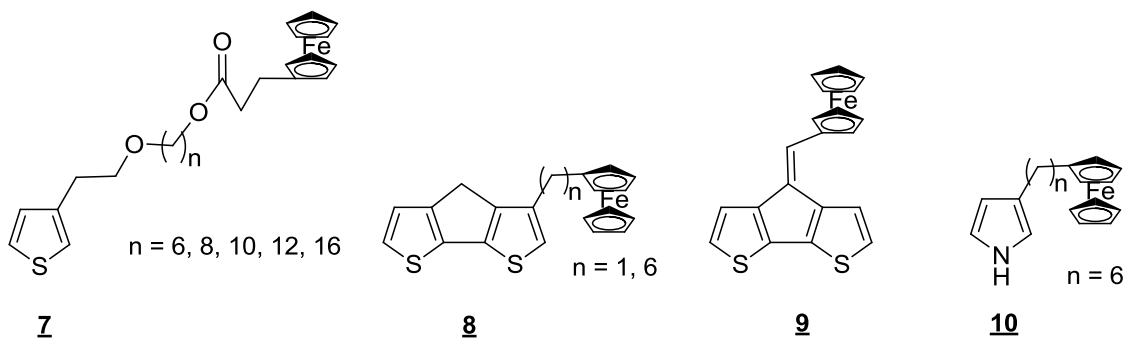


Schéma I.33 : monomères électropolymérisés sur électrode

Des travaux similaires ont été effectués sur un monomère dérivé ferrocényle du 3,4-éthylènedioxythiophène (**11**) synthétisé par Brisset et *al.*¹⁷⁵, puis, électropolymérisé en présence de **12** et **13** sur la surface d'une électrode de platine (Schéma I.34) dans le but d'utiliser l'électrode modifiée comme capteur bioélectrochimique.

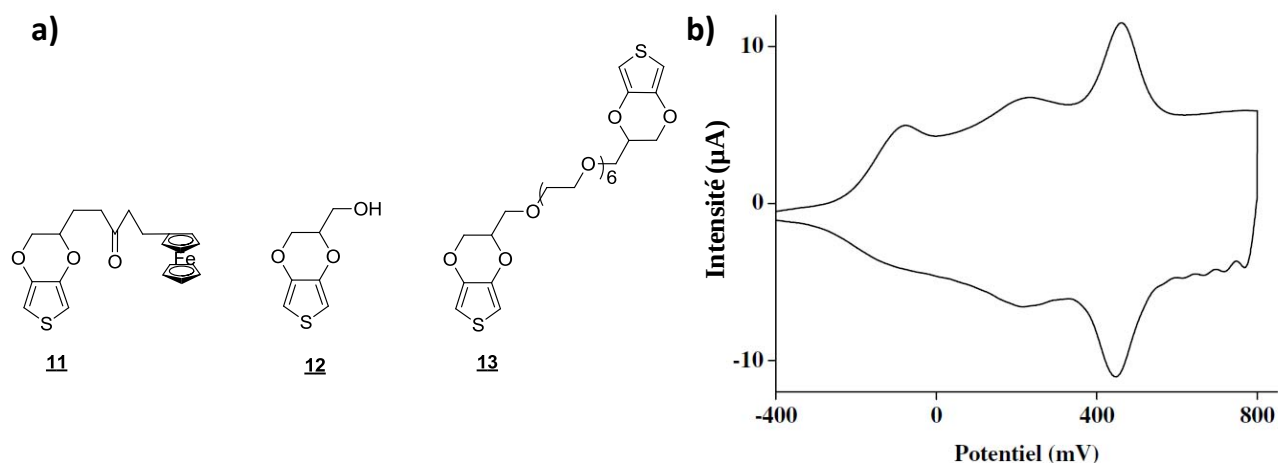


Schéma I.34 : a) monomères utilisés pour l'électropolymérisation de **1**, b) test en CV du polymère électroformé, dans l'acétonitrile, électrolyte support : TBHP (0,1M), vitesse de balayage : 100mV/s, électrode de quasi-référence : Ag/AgCl

Ces études montrent que des réponses électrochimiques distinctes entre le polymère semi-conducteur et les Fc sont visibles. Des études de conductivité et de spectroscopie UV-visible ont été menées sur les systèmes **8**, **9** et **10** car le film formé est relativement homogène.^{155, 170, 171, 174} Le polymère issu du monomère **9** a été employé pour la détection d'humidité atmosphérique, bien que celui-ci se soit révélé instable en présence d'oxygène. La conductivité des films formés est dépendante de la longueur de la chaîne séparant les Fc du cœur semi-conducteur. Plus n est faible, plus la conductivité est élevée, passant de 3.10^{-3} à 40 S/cm. Cela s'explique par le fait que le transport de l'électron se fera *via* le cœur semi-

conducteur lorsque n est faible, alors que pour un n élevé, le transport de charges se fait de Fc à Fc par sauts (cf. Schéma I.35).

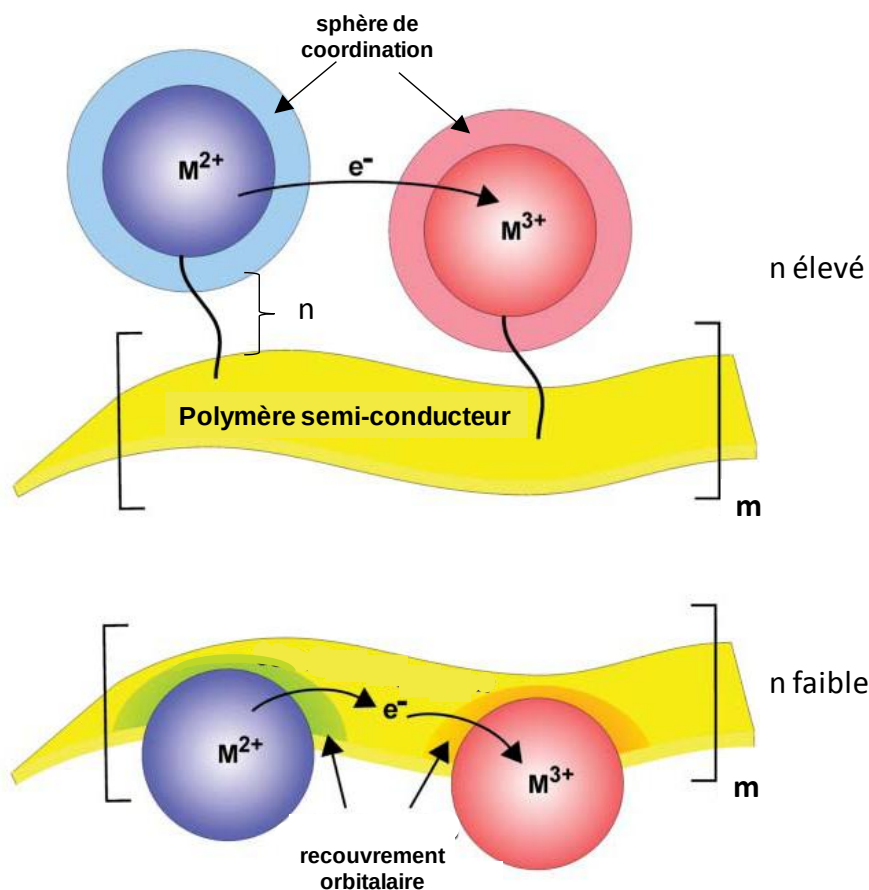


Schéma I.35 : Mécanismes mis en jeu lors du transport de charges, selon la longueur de la chaîne séparant les Fc du cœur semi-conducteur.

La caractérisation électrochimique montre que le cœur semi-conducteur et les complexes organométalliques sont électrochimiquement indépendants. En effet, dans l'éventualité où n est suffisamment faible pour induire un recouvrement orbitalaire, celui-ci n'affecte pas l'indépendance des réponses électrochimiques de chacun des acteurs.

Les études menées sur des dérivés Fc de thiophène électropolymérisés sur électrode présentent des résultats similaires, à savoir une réponse électrochimique dépendant de la longueur de la chaîne reliant le Fc à la matrice semi-conductrice. Zhang et *al.* ont synthétisé le poly[3-(ferrocényl-éthylformate) triéthoxy] thiophène et ont utilisé le film formé dans la détection de cations Na^+ .¹⁷⁶ De même, Le Floch et *al.* ont synthétisé un polythiophène fonctionnalisé par des Fc hydrosoluble en introduisant un pont cationique entre le Fc et la

matrice semi conductrice. Ce polymère a été utilisé dans la détection d'ADN.^{177, 178} Tan et *al.* ont caractérisé par spectroscopie UV-visible et par voltampérométrie cyclique un polythiophène porteur de Fc pendants, reliés à la matrice semi-conductrice par une double liaison vinylique.¹⁷⁹ La présence de transfert de charge entre les Fc et le polythiophène a été mise en évidence et la voltampérométrie cyclique a montré deux vagues d'oxydo-réduction distinctes et réversibles. Ce système a été étudié en vue d'une application en tant que cellule organique photovoltaïque bicouche.

Horwitz et *al.* ont synthétisé des polyaniline (noté Pani) porteurs de Fc par électropolymérisation et ont observé un transfert de charges de la matrice semi-conductrice aux Fc,¹⁸⁰ bien que la réponse électrochimique du polymère ne soit pas toujours visible par voltampérométrie cyclique.^{181, 182} Mulchandani et ses collaborateurs ont travaillé sur des électrodes modifiées par des Pani porteurs de Fc, jouant le rôle de médiateurs pour la détection enzymatique de peroxydes.^{183, 184} L'électropolymérisation de *p*-ferrocénylphénol et de *p*-ferrocénylaniline a conduit à la formation de films utilisés comme médiateurs de l'électrooxydation de NADH.¹⁸⁵

Liu et *al.* ont travaillé sur des poly(*p*-phénylène-éthylène)s sur lesquels des Fc ont été greffés.^{186, 187} La masse molaire moyenne des polymères formés va jusqu'à 34000 g/mol pour une dispersité de 2,29. La caractérisation électrochimique montre également deux vagues rédox dont une est parfaitement réversible et correspond au couple Fc/Fc⁺. La seconde, non réversible correspond à l'oxydation du polymère conjugué (Schéma I.36).

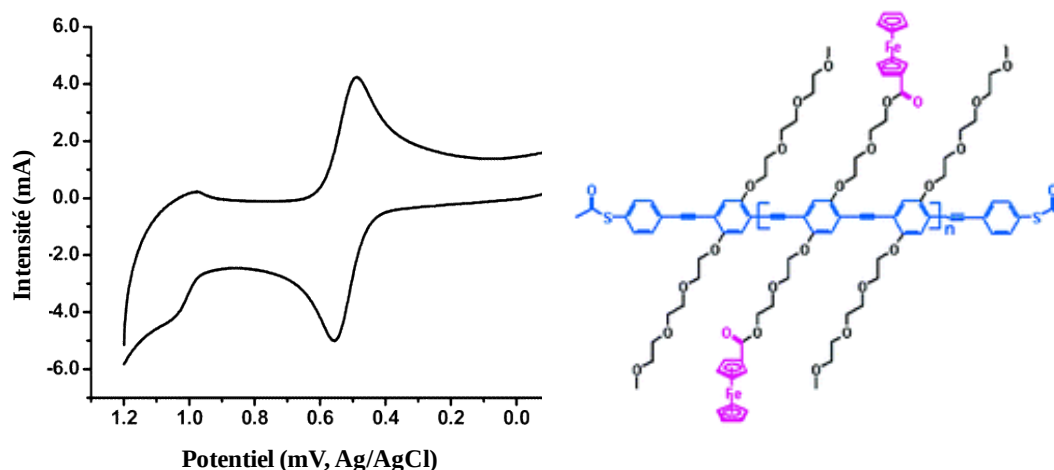


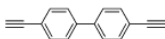
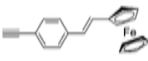
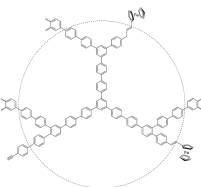
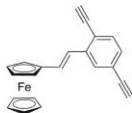
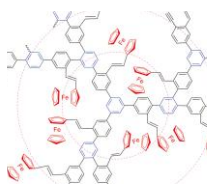
Schéma I.36 : bilan de la caractérisation électrochimique des poly(*p*-phénylène-éthylène)s sur lesquels des Fc ont été greffés.

IV.2. Les polymères hyperramifiés porteurs de Fc en leur périphérie.

Les travaux de Tang et *al.* présentés Tableau I.11 illustrent l'intérêt de la présence de Fc sur une matrice polymère hyperramifiée π -conjuguée. La mise en évidence d'une interaction entre la matrice semi-conductrice du polymère et les Fc périphériques a été faite par analyse spectroscopique UV/visible. Les auteurs ont rapporté le « quenching » de l'émission de la matrice semi-conductrice par les ferrocène périphériques. Les caractérisations par CV révèlent également que plus le taux de conjugaison du cœur augmente, plus les potentiels d'oxydation diminuent.

Tableau I.11 : Principaux résultats obtenus pour les synthèses de polymères hyperramifiés porteurs de Fc.

Réactif 1 (R1)	Réactif 2 (R2)	Produit	Etude spectroscopique (UV/visible)	Etude par CV	Commentaires
			Structure conjuguée : élargissement de la bande d'absorption (BA) du polymère	Fc indépendants ipc≠ipa $\Delta E_{pac} > 100 \text{ mV}$	Rendement jusqu'à 97% Plus R1↑, plus Eox↓ : augmentation de la conjugaison du polymère. ¹⁸⁸

			Structure conjuguée : élargissement de la BA du polymère. Présence de de Fc : décalage de la BA du polymère vers les hautes λ . Emission du polymère conjugué photoexcité stoppée (« quenching » par les Fc)	Fc indépendants ipc $\neq$ ipa Cœur conjugué (délocalisation de charges) $\downarrow$ Eox des Fc.	Rendement : 72%, $\bar{M}_w$ =5200g/mol, jusqu'à 67mol% de Fc. ¹²⁸
					Catalyse par le Rh, 100% de rendement. ¹⁸⁹
					Catalyse par le Ru, jusqu'à 90,6% de rendement. ¹⁸⁹

Ces exemples sont révélateurs de l'intérêt d'utiliser des polymères semi-conducteurs pour squelette : une communication photoélectronique est possible et utilisable pour la détection moléculaire (cf. chap.IV) et, surtout, il est possible de moduler la réponse électrochimique finale du système selon le type de polymère utilisé et/ou le type de complexe organométallique greffé. ^{92, 137, 190}

Conclusion

L'utilisation de dendrimères et de polymères comme squelette pour le greffage de ferrocène a été étudié au fil des ans. Les dendrimères à terminaisons organométalliques ont des applications intéressantes dans le domaine de la nanoélectronique grâce au grand nombre de branches disponibles pour les complexes organométalliques. Les ferrocène, cobaltocènes, pentaméthylferrocène et CpFeAr , complexes organométalliques robustes, greffés sur des dendrimères, autorisent des cycles d'oxydoréduction répétés sans subir de dégradation. De même pour le cœur dendritique, qui, en plus d'être chimiquement stable lors des analyses électrochimiques, présente un effet dendritique selon la génération considérée. Cet effet est inégalé dans la chimie des polymères. Cependant, ces derniers sont issus d'une chimie bien moins lourde. D'architecture contrôlée, en peigne, dendrigrafts, dendritiques, ou hyperramifiés, les polymères présentent l'avantage d'être polyvalents selon le monomère considéré et la polymérisation mise en œuvre. Porteurs de ferrocène, ils

présentent également des réponses électrochimiques caractéristiques de l'activité de ce groupement. Le repli possible du ferrocène dans le bras porteur de la matrice polymère peut atténuer, voire ralentir sa réponse électrochimique. Les polymères π -conjugués porteurs de ferrocène montrent des propriétés intéressantes pour l'optique non linéaire et la détection biologique par l'intervention du groupement ferrocène dans la réponse du cœur conjugué à une excitation à une longueur d'onde donnée. La communication des groupements ferrocène avec le cœur semi-conducteur est également visible électrochimiquement dans le cas où ceux-ci sont suffisamment proches. La variété des polymères étudiés autorisent des applications dans la nanoélectronique, dans le biomédical, l'optique non linéaire, les céramiques magnétiques. Les résultats des tests de matériaux polymères porteurs de ferrocène testés comme cathode secondaire pour les batteries au lithium sont également révélateurs de l'intérêt de ces systèmes dans ce domaine.

1. Kamat, P. V.; Tvrđy, K.; Baker, D. R.; Radich, J. G. *Chem. Rev.* **2010**, 110, (11), 6664-6688.
2. Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, 414, (6861), 359-367.
3. Astruc, D.; Hamon, J. R.; Althoff, G.; Roman, E.; Batail, P.; Michaud, P.; Mariot, J. P.; Varret, F.; Cozak, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, (18), 5445-5447.
4. Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1963**, 2, (10), 565-598.
5. Vorotyntsev, M. A.; Vasilyeva, S. V. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 139, (1-2), 97-149.
6. Alonso, B.; Astruc, D.; Blais, J. C.; Nlate, S.; Rigaut, S.; Ruiz, J.; Sartor, V.; Valério, C. *C. R. Acad. Sci.* **2001**, 4, (3), 173-180.
7. Debroy, P.; Roy, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, (1-2), 203-221.
8. Osakada, K.; Sakano, T.; Horie, M.; Suzuki, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, (9-10), 1012-1022.
9. Astruc, D.; Ornelas, C.; Ruiz Aranzaes, J. *J. Inorg. Organomet. Pol. Mat.* **2008**, 18, (1), 4-17.
10. Astruc, D., Metallocenes and sandwich complexes. In *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg New York: 2007, Chapter 11, pp251-288.
11. Shi, J.; Zhi, J.; Tong, B.; Zhao, W.; Shen, J.; Dong, Y. *Progress in Chemistry* **2008**, 20, (4), 558-564.
12. Whittell, G. R.; Manners, I. *Adv. Materials* **2007**, 19, (21), 3439-3468.
13. Newkome, G. R.; He, E.; Moorefield, C. N. *Chem. Rev.* **1999**, 99, (7), 1689-1746.
14. Barbaro, P.; Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Parisel, S. L. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, (21-24), 2131-2150.
15. Fihri, A.; Meunier, P.; Hierso, J.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, (15-16), 2017-2055.
16. Oosterom, G. E.; Joost, N. H. R.; Paul, C. J. K.; Piet, W. N. M. v. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, (10), 1828-1849.
17. Astruc, D.; Chardac, F. *Chem. Rev.* **2001**, 101, (9), 2991-3024.
18. Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Morán, M.; Alonso, B.; García, B.; González, B.; Losada, J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 53-80.
19. Cuadrado, I.; Morán, M.; Casado, C. M.; Alonso, B.; Losada, J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 395-445.
20. Bernard, J.; Schappacher, M.; Ammannati, E.; Kuhn, A.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2002**, 35, (24), 8994-9000.
21. Nlate, S.; Ruiz, J.; Sartor, V.; Navarro, R.; Blais, J. C.; Astruc, D. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, (14), 2544-2553.
22. Nlate, S.; Ruiz, J.; Astruc, D.; Blais, J.-C. *Chem. Commun.* **2000**, 417 - 418.
23. Sartor, V.; Djakovitch, L.; Fillaut, J.-L.; Moulines, F.; Neveu, F.; Marvaud, V.; Guittard, J.; Blais, J.-C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, (12), 2929-2930.
24. Catheline, D.; Astruc, D. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 272, (3), 417-426.
25. Gill, T. P.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, (14), 1986-1991.
26. Astruc, D. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, (5), 287-298.
27. de Gennes, P. G.; Hervet, H. *J. Physique Lett.* **1983**, 44, (9), 351-360.
28. Lescanec, R. L.; Muthukumar, M. *Macromolecules* **1990**, 23, (8), 2280-2288.
29. Mansfield, M. L.; Klushin, L. I. *Macromolecules* **1993**, 26, (16), 4262-4268.
30. Naidoo, K. J.; Hughes, S. J.; Moss, J. R. *Macromolecules* **1999**, 32, (2), 331-341.
31. Boris, D.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **1996**, 29, (22), 7251-7260.
32. Wolfgang, H. M. *Adv. Materials* **1998**, 10, (6), 439-448.
33. Gómez-Romero, P.; Torres-Gómez, G. *Adv. Materials* **2000**, 12, (19), 1454-1456.
34. Stanish, I.; Lowy, D. A.; Hung, C. W.; Singh, A. *Adv. Materials* **2005**, 17, (9), 1194-1198.
35. Song, H. K.; Palmore, G. T. R. *Adv. Materials* **2006**, 18, (13), 1764-1768.
36. Jeon, N. L.; Clem, P.; Jung, D. Y.; Lin, W.; Girolami, G. S.; Payne, D. A.; Nuzzo, R. G. *Adv. Materials* **1997**, 9, (11), 891-895.
37. Oldfield, G.; Ung, T.; Mulvaney, P. *Adv. Materials* **2000**, 12, (20), 1519-1522.

38. Lidgi-Guigui, N.; Dablemont, C.; Veautier, D.; Viau, G.; Seneor, P.; Nguyen Van Dau, F.; Mangeney, C.; Vaurès, A.; Deranlot, C.; Friederich, A. *Adv. Materials* **2007**, 19, (13), 1729-1733.
39. Ornelas, C.; Ruiz, J.; Belin, C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (2), 590-601.
40. Connolly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, (2), 877-910.
41. Astruc, D.; Ornelas, C.; Ruiz, J. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, (7), 841-856.
42. Astruc, D.; Ornelas, C.; Ruiz, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, (36), 8936-8944.
43. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, (14), 2596-2599.
44. Ornelas, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Organometallics* **2009**, 28, (9), 2716-2723.
45. Geiger, W. E. *Organometallics* **2007**, 26, (24), 5738-5765.
46. Valerio, C.; Fillaut, J.-L.; Ruiz, J.; Guittard, J.; Blais, J.-C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (10), 2588-2589.
47. Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; Morán, M.; Losada, J. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 463, (1), 87-92.
48. Albrecht, M.; Hovestad, N. J.; Boersma, J.; Koten, G. v. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, (6), 1289-1294.
49. Astruc, D.; Daniel, M.-C.; Ruiz, J. *Chem. Commun.* **2004**, 2637.
50. Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, (1), 293-346.
51. Ornelas, C.; Ruiz Aranzaes, J.; Cloutet, E.; Alves, S.; Astruc, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, (6), 872-877.
52. Bard, A. J.; Faulkner, R. L., *Electrochemical methods.*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
53. Ruiz, J.; Pradet, C.; Varret, F.; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2002**, (10), 1108-1109.
54. Lehn, J. M., *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*. VCH, Weinheim, 1995.
55. Graf, E.; Lehn, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, (20), 6403-6405.
56. Hosseini, M. W.; Lehn, J.-M. *Helvetica Chim. Acta* **1986**, 69, (3), 587-603.
57. Saji, T.; Kinoshita, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 716 - 717.
58. Beer, P. D. *Chem. Commun.* **1996**, 689 - 696.
59. Hak-Fun, C.; Ida, Y. K. C.; Dominic, T. W. C.; Raymund, W. M. K. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, (9), 1085-1091.
60. James, T. D.; Sandanayake, K. R. A. S.; Shinkai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, (17), 1910-1922.
61. Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, (2), 71-80.
62. Alonso, B.; Cuadrado, I.; Morán, M.; Losada, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2575 - 2576.
63. Alonso, B.; Moran, M.; Casado, C. M.; Lobete, F.; Losada, J.; Cuadrado, I. *Chem. Mater.* **1995**, 7, (8), 1440-1442.
64. Losada, J.; Cuadrado, I.; Morán, M.; Casado, C. M.; Alonso, B.; Barranco, M. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 338, (3), 191-198.
65. Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Morán, M.; Alonso, B.; Barranco, M.; Losada, J. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, (4), 245-259.
66. Moran, M.; Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Losada, J. *Organometallics* **1993**, 12, (11), 4327-4333.
67. Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Moran, M.; Alonso, B.; Lobete, F.; Losada, J. *Organometallics* **1995**, 14, (6), 2618-2620.
68. Casado, C. M.; Moran, M.; Losada, J.; Cuadrado, I. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, (7), 1668-1680.
69. Takada, K.; Diaz, D. J.; Abruna, H. D.; Cuadrado, I.; Casado, C.; Alonso, B.; Moran, M.; Losada, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (44), 10763-10773.
70. Ornelas, C.; Salmon, L.; Ruiz Aranzaes, J.; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2007**, 4946 - 4948.
71. Valério, C.; Alonso, E.; Ruiz, J.; Blais, J.-C.; Astruc, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, (12), 1747-1751.
72. Daniel, M.-C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (5), 1150-1151.

73. Cuadrado, I.; Moran, M.; Casado, C. M.; Alonso, B.; Lobete, F.; Garcia, B.; Ibisate, M.; Losada, J. *Organometallics* **1996**, 15, (25), 5278-5280.
74. Castro, R.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; Casado, C. M.; Moran, M.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (24), 5760-5761.
75. Alonso, B.; Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Morán, M.; Kaifer, A. E. *Chem. Commun.* **2002**, 1778 - 1779.
76. González, B.; Casado, C. M.; Alonso, B.; Cuadrado, I.; Morán, M.; Wang, Y.; Kaifer, A. E. *Chem. Commun.* **1998**, 23, 2569 - 2570.
77. Casado, C. M.; González, B.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; Morán, M.; Losada, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, (12), 2135-2138.
78. Gonzalez, B.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; Casado, C. M.; Moran, M.; Kaifer, A. E. *Organometallics* **2002**, 21, (17), 3544-3551.
79. Alonso, B.; Armada, P. G.; Losada, J.; Cuadrado, I.; González, B.; Casado, C. M. *Biosensors and Bioelectronics* **2004**, 19, (12), 1617-1625.
80. Armada, M. P. G.; Losada, J.; Zamora, M.; Alonso, B.; Cuadrado, I.; Casado, C. M. *Bioelectrochemistry* **2006**, 69, (1), 65-73.
81. Losada, J.; Zamora, M.; García Armada, P.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; Casado, C. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, (7), 1209-1217.
82. Zamora, M.; Herrero, S.; Losada, J.; Cuadrado, I.; Casado, C. M.; Alonso, B. *Organometallics* **2007**, 26, (10), 2688-2693.
83. Daniel, M.-C.; Ruiz, J.; Nlate, S.; Palumbo, J.; Astruc, D.; Blais, J.-C. *Chem. Commun.* **2001**, 2000-2001.
84. Labande, A.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (8), 1782-1789.
85. Astruc, D.; Blais, J.-C.; Daniel, M.-C.; Gatard, S.; Nlate, S.; Ruiz, J. *C. R. Chimie* **2003**, 6, (8-10), 1117-1127.
86. Daniel, M.-C.; Ruiz, J.; Nlate, S.; Blais, J.-C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (9), 2617-2628.
87. Daniel, M. C.; Ruiz Aranzaes, J.; Nlate, S.; Astruc, D. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15, (1), 107-119.
88. Ornelas, C.; Mery, D.; Cloutet, E.; Aranzaes, J. R.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (4), 1495-1506.
89. Boisselier, E.; Salmon, L.; Ruiz J.; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2008**, 5788 - 5790.
90. Arimoto, F. S.; Haven, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, (23), 6295-6297.
91. Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P.; Good, M.; Prado, R. *Macromolecules* **1970**, 3, (6), 746-754.
92. Abd-El-Aziz, A.; Manners, I. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15, (1), 157-195.
93. Baumert, M.; Fröhlich, J.; Stieger, M.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; Plenio, H. *Macromol. Rapid Comm.* **1999**, 20, (4), 203-209.
94. Nuyken, O.; Burkhardt, V.; Pohlmann, T.; Herberhold, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 44, 195-206.
95. Wright, M. E.; Toplikar, E. G.; Kubin, R. F.; Seltzer, M. D. *Macromolecules* **1992**, 25, (6), 1838-1839.
96. Wright, M. E.; Toplikar, E. G.; Lackritz, H. S.; Kerney, J. T. *Macromolecules* **1994**, 27, (11), 3016-3022.
97. Deschenaux, R.; Jauslin, I.; Scholten, U.; Turpin, F.; Guillon, D.; Heinrich, B. *Macromolecules* **1998**, 31, (17), 5647-5654.
98. Deschenaux, R.; Turpin, F.; Guillon, D. *Macromolecules* **1997**, 30, (13), 3759-3765.
99. Wilbert, G.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, (10), 3259-3268.
100. Wiesemann, A.; Zentel, R.; Lieser, G. *Acta Polymerica* **1995**, 46, (1), 25-36.
101. Wiesemann, A.; Zentel, R.; Pakula, T. *Polymer* **1992**, 33, (24), 5315-5320.
102. Gao, Y.; Shreeve, J. J. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, 17, (1), 19-36.
103. Deschenaux, R., *Ferrocene-Containing Thermotropic Liquid Crystals*. John Wiley & Sons, Ltd: 2008; p 447-463.
104. Wilbert, G.; Traud, S.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, (12), 3769-3785.
105. Pannell, K. H.; Rozell, J. M.; Zeigler, J. M. *Macromolecules* **1988**, 21, (1), 276-278.

106. Wisian-Neilson, P.; Ford, R. R. *Macromolecules* **1989**, 22, (1), 72-75.
107. Wisian-Neilson, P.; Zhang, C.; Koch, K. A. *Macromolecules* **1998**, 31, (6), 1808-1813.
108. Wisian-Neilson, P.; Ford, R. R. *Organometallics* **1987**, 6, (10), 2258-2259.
109. Allcock, H. R.; Lavin, K. D.; Riding, G. H. *Macromolecules* **1985**, 18, (6), 1340-1345.
110. Allcock, H. R.; Riding, G. H.; Lavin, K. D. *Macromolecules* **1987**, 20, (1), 6-10.
111. Saraceno, R. A.; Riding, G. H.; Allcock, H. R.; Ewing, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 110, (21), 7254-7255.
112. Manners, I.; Riding, G. H.; Dodge, J. A.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, (8), 3067-3069.
113. Allcock, H. R.; Dodge, J. A.; Manners, I.; Riding, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, (25), 9596-9603.
114. Crumbliss, A. L.; Cooke, D.; Castillo, J.; Wisian-Neilson, P. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, (26), 6088-6094.
115. Albagli, D.; Bazan, G.; Wrighton, M. S.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, (11), 4150-4158.
116. Albagli, D.; Bazan, G. C.; Schrock, R. R.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (39), 10211-10216.
117. Watson, K. J.; Zhu, J.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 121, (2), 462-463.
118. Meirim, M. G.; Neuse, E. W.; Caldwell, G. J. *Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **1998**, 8, (4), 225-236.
119. Metzler-Nolte, N.; Salmain, M., *The Bioorganometallic Chemistry of Ferrocene in Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, Stepnicka, P. Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: 2008; Chapter 13, p 499-639
120. Jim, C.; Qin, A.; Lam, J.; Häußler, M.; Tang, B. J. *Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, 17, (1), 289-293.
121. Tamura, K.; Akutagawa, N.; Satoh, M.; Wada, J.; Masuda, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, (24), 1944-1949.
122. Park, K. S.; Schougaard, S. B.; Goodenough, J. B. *Adv. Mater.* **2007**, 19, (6), 848-851.
123. (a) Boisselier, E.; Shun, A. C. K.; Ruiz, J.; Cloutet, E.; Belin, C.; Astruc, D. *New J. Chem.* **2009**, 33, 246-253. (b) C. Ornelas, A. K. Diallo, J. Ruiz, D. Astruc, *Adv. Synth. Catal.* 2009, 351, 2147-2154.
124. Schappacher, M.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, (12), 3953-3961.
125. Deffieux, A.; Schappacher, M. *Macromolecules* **1999**, 32, (6), 1797-1802.
126. Schappacher, M.; Billaud, C.; Paulo, C.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, (10), 2377-2386.
127. Li, Z.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y.; Dong, Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2006**, 39, (19), 6458-6466.
128. Shi, J.; Tong, B.; Zhao, W.; Shen, J.; Zhi, J.; Dong, Y.; Haussler, M.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2007**, 40, (15), 5612-5617.
129. Tan, Q.; Wang, L.; Ma, L.; Yu, H.; Liu, Q.; Xiao, A. *Macromolecules* **2009**, 42, (13), 4500-4510.
130. Yang, W.; Zhou, H.; Sun, C. *Macromol. Rapid Comm.* **2007**, 28, (3), 265-270.
131. Nagarale, R. K.; Lee, J. M.; Shin, W. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (26), 6508-6514.
132. Wurm, F.; Hilf, S.; Frey, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, (36), 9068-9077.
133. Wurm, F.; Villanueva, F. J. L.; Frey, H. *J. Polym. Sci. A* **2009**, 47, (10), 2518-2529.
134. Merchant, S. A.; Glatzhofer, D. T.; Schmidtke, D. W. *Langmuir* **2007**, 23, (22), 11295-11302.
135. Chen, T.; Wang, L.; Jiang, G.; Wang, J.; Wang, X. j.; Zhou, J.; Wang, J.; Chen, C.; Wang, W.; Gao, H. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 586, (1), 122-127.
136. Huo, J.; Wang, L.; Yu, H. J.; Deng, L. B.; Zhou, J. F.; Yang, Q. *J. Polym. Sci. B* **2007**, 45, (20), 2880-2889.
137. Holliday, B. J.; Swager, T. M. *Chem. Commun.* **2005**, (1), 23-36.
138. Buchmeiser, M.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1995**, 28, (19), 6642-6649.

139. Buchmeiser, M. R. *Macromolecules* **1997**, 30, (8), 2274-2277.
140. Buchmeiser, M. R.; Schuler, N.; Kaltenhauser, G.; Ongania, K.-H.; Lagoja, I.; Wurst, K.; Schottenberger, H. *Macromolecules* **1998**, 31, (10), 3175-3183.
141. Eder, K.; Reichel, E.; Schottenberger, H.; Huber, C. G.; Buchmeiser, M. R. *Macromolecules* **2001**, 34, (13), 4334-4341.
142. Rosenthal, M. V.; Skotheim, T.; Warren, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, (6), 342-343.
143. Bäuerle, P.; Hiller, M.; Scheib, S.; Sokolowski, M.; Umbach, E. *Adv. Mater.* **1996**, 8, (3), 214-218.
144. Iraqi, A.; Pickup, D. F. *Polym. Int.* **2006**, 55, (7), 780-783.
145. Foulds, N. C.; Lowe, C. R. *Anal. Chem.* **1988**, 60, (22), 2473-2478.
146. Eaves, J. G.; Mirzaei, R.; Parker, D.; Munro, H. S. *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 2* **1989**, (4), 373-376.
147. Eaves, J. G.; Munro, H. S.; Parker, D. *Synth. Met.* **1986**, 16, (1), 123-125.
148. Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E.; Ungureanu, M.; Visan, T. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 410, (1), 79-85.
149. Naji, A.; Cretin, M.; Persin, M.; Sarrazin, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, (6), 3947-3958.
150. Reynes, O.; Gulon, T.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, (1-2), 116-119.
151. Le Poul, N.; Green, S. J.; Attfield, J. P. *Chem. Commun.* **2003**, (5), 638-639.
152. Calvo-Muñoz, M. L.; Bile, B. E.-A.; Billon, M.; Bidan, G. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 578, (2), 301-313.
153. Haimerl, A.; Merz, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, (2), 180-181.
154. Merz, A.; Haimerl, A.; Owen, A. J. *Synth. Met.* **1988**, 25, (1), 89-102.
155. Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Pagani, G.; Canavesi, A. *Chem. Mater.* **1995**, 7, (12), 2309-2315.
156. Chen, J.; Too, C. O.; Wallace, G. G.; Swiegers, G. F.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Electrochimica Acta* **2002**, 47, (26), 4227-4238.
157. Ion, A.; Ion, I.; Popescu, A.; Ungureanu, M.; Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E. *Adv. Mater.* **1997**, 9, (9), 711-713.
158. Ion, A. C.; Moutet, J.-C.; Pailleret, A.; Popescu, A.; Saint-Aman, E.; Siebert, E.; Ungureanu, E. M. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 464, (1), 24-30.
159. Pickett, C. J.; Ryder, K. S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, (14), 2181-2189.
160. Ryder, K. S.; Morris, D. G.; Cooper, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, (14), 1471-1473.
161. Godillot, P.; Korri-Youssoufi, H.; Srivastava, P.; El Kassmi, A.; Garnier, F. *Synth. Met.* **1996**, 83, (2), 117-123.
162. Korri-Youssoufi, H.; Godillot, P.; Srivastava, P.; El Kassmi, A.; Garnier, F. *Synth. Met.* **1997**, 84, (1-3), 169-170.
163. S. Hadyoon, C.; Glidle, A.; M. Cooper, J.; G. Morris, D. *Chem. Commun.* **1999**, (17), 1683-1684.
164. Glidle, A.; Bailey, L.; Hadyoon, C. S.; Hillman, A. R.; Jackson, A.; Ryder, K. S.; Saville, P. M.; Swann, M. J.; Webster, J. R. P.; Wilson, R. W.; Cooper, J. M. *Anal. Chem.* **2001**, 73, (22), 5596-5606.
165. Korri-Youssoufi, H.; Makrouf, B. *Synth. Met.* **2001**, 119, (1-3), 265-266.
166. Korri-Youssoufi, H.; Makrouf, B. *Anal. Chim. Acta* **2002**, 469, (1), 85-92.
167. Inagaki, T.; Skotheim, T. A.; Lee, H. S.; Okamoto, Y.; Samuelson, L.; Tripathy, S. *Synth. Met.* **1989**, 28, (1-2), 245-250.
168. Skotheim, T. A.; Yang, X. Q.; Chen, J.; Inagaki, T.; Den Boer, M.; Tripathy, S.; Samuelson, L.; Rubner, M. F.; Hong, K.; Watanabe, I.; Okamoto, Y. *Thin Solid Films* **1989**, 178, (1-2), 233-242.
169. Rose, T. L.; Kon, A. B. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, (6), 781-782.
170. Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Berlin, A.; Canavesi, A.; Pagani, G. *Synth. Met.* **1997**, 84, (1-3), 239-240.

171. Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Berlin, A.; Pagani, G.; Canavesi, A. *Synth. Met.* **1996**, 76, (1-3), 255-258.
172. Back, R.; Lennox, R. B. *Langmuir* **1992**, 8, (3), 959-964.
173. Berlin, A.; Zotti, G. *Macromol. Rapid Comm.* **2000**, 21, (7), 301-318.
174. Casalbore-Miceli, G.; Zanelli, A.; Girotto, E. M.; Rinaldi, A. W.; Rubira, A. F.; Berlin, A. *Electrochimica Acta* **2006**, 51, (25), 5268-5273.
175. Brisset, H.; Navarro, A. E.; Moustrou, C.; Perepichka, I. F.; Roncali, J. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, (3), 249-253.
176. Zhang, Q. X.; Yang, G. F.; Shan, C. S.; Wang, X. D.; Niu, L. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao/Chemical Journal of Chinese Universities* **2006**, 27, (11), 2217-2220.
177. Le Floch, F.; Ho, H. A.; Harding-Lepage, P.; Bédard, M.; Neagu-Plesu, R.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2005**, 17, (10), 1251-1254.
178. Le Floch, F.; Ho, H. A.; Leclerc, M. *Anal. Chem.* **2006**, 78, (13), 4727-4731.
179. Tan, L.; Curtis, M. D.; Francis, A. H. *Macromolecules* **2002**, 35, (12), 4628-4635.
180. Rudzinski, W. E.; Walker, M.; Horwitz, C. P.; Suhu, N. Y. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 335, (1-2), 265-279.
181. Horwitz, C. P.; Dailey, G. C. *Chem. Mater.* **1990**, 2, (4), 343-346.
182. Horwitz, C. P.; Suhu, N. Y.; Dailey, G. C. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 324, (1-2), 79-91.
183. Mulchandani, A.; Wang, C.-L.; Weetall, H. H. *Anal. Chem.* **1995**, 67, (1), 94-100.
184. Wang, C.-L.; Mulchandani, A. *Anal. Chem.* **1995**, 67, (6), 1109-1114.
185. Ryabov, A. D.; Kurova, V. S.; Goral, V. N.; Reshetova, M. D.; Razumiene, J.; Simkus, R.; Laurinavičius, V. *Chem. Mater.* **1999**, 11, (3), 600-604.
186. Xue, C.; Chen, Z.; Luo, F.-T.; Palaniappan, K.; Chesney, D. J.; Liu, J.; Chen, J.; Liu, H. *Biomacromolecules* **2005**, 6, (3), 1810-1815.
187. Xue, C.; Chen, Z.; Wen, Y.; Luo, F.-T.; Chen, J.; Liu, H. *Langmuir* **2005**, 21, (17), 7860-7865.
188. Shi, J.; Tong, B.; Li, Z.; Shen, J.; Zhao, W.; Fu, H.; Zhi, J.; Dong, Y.; Haussler, M.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2007**, 40, (23), 8195-8204.
189. Shi, J.; Jim, C. J. W.; Mahtab, F.; Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Dong, Y.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2009**, 43, (2), 680-690.
190. Long, N. J.; Kowalski, K., *Ferrocene-Containing Polymers and Dendrimers in Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, Stepnicka, P. Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: 2008; Chapter 10, p 393-446.

Chapitre 2 :

Synthèse de supports
poly(styrène)s ramifiés à
terminaisons azoture et leur
fonctionnalisation par greffage de
ferrocène.

Chapitre 2 : Synthèse de supports poly(styrène)s ramifiés à terminaison azoture et leur fonctionnalisation par greffage de ferrocène.....75

Introduction.....79

I. Principe de la synthèse de microgels de polystyrène porteurs de groupements ferrocène à leur périphérie.....80

I.1. Principe de l'ATRP.....80

I.2. Principe de la synthèse de microgels de polystyrène porteurs de ferrocène (Fc) en leur périphérie.....81

II. Synthèse de supports poly(styrène)s ramifiés à terminaison azoture.....82

II.1. Synthèse de l'amorceur α -N₃, ω -Br hétéro di-fonctionnel.....82

II.2. Synthèse par ATRP de poly(styrène)s α -N₃, ω -Br hétéro-difonctionnels.....84

II.2.a. Polymérisations en masse : effet de l'atmosphère.....88

II.2.b. Polymérisations en masse : effet de la présence de diméthylformamide (DMF).....90

II.2.c. Effet de la concentration en styrène.....92

II.3. Réaction des macroamorceurs avec le divinylbenzène : synthèse de microgels de polystyrène.....96

II.3.a. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture : premières observations.....96

II.3.b. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture : détermination du nombre de branches.....102

II.3.c. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture : détermination de la taille des objets.....104

II.4. Synthèse des étoiles de PS en milieu plus dilué.....108

II.5. Variation de la composition du milieu réactionnel lors de la synthèse de microgels (facteur r ou présence de styrène).....	111
III. Synthèse de microgels à terminaison hydroxyle.....	114
III.1. Synthèse de l'amorceur α -OH, ω -Br hétéro di-fonctionnel.....	115
III.2. Synthèse par ATRP des chaînes poly(styrènes) α -OH, ω -Br hétéro-difonctionnelles et leur couplage avec le DVB.....	115
IV. Greffage de ferrocène en périphérie des microgels à terminaisons azoture par cycloaddition de Huisgen [1, 3] et caractérisation par voltampérométrie cyclique des systèmes obtenus.....	120
IV.1. Le greffage sur microgels à terminaisons azoture par cycloaddition de Huisgen[1,3].....	120
IV.2. Mise en évidence du greffage.....	124
IV.3. Caractérisation par voltampérométrie cyclique : évaluation des performances des batteries moléculaires.....	129
IV.3.a. Conditions expérimentales.....	129
IV.3.b. Résultats obtenus par CV.....	130
Conclusions.....	135

Chapitre 2 : Synthèse de supports poly(styrène)s ramifiés à terminaisons azoture et leur fonctionnalisation par greffage de ferrocène.

Introduction

Alors que Astruc *et al.* conçoivent des dendrimères électrochimiquement actifs, en greffant à leur périphérie des complexes sandwichs réservoirs d'électrons (cf. première partie du chapitre I), notre approche a consisté en la synthèse de polystyrènes ramifiés sur lesquels des complexes sandwichs réservoirs d'électrons seront greffés. L'objectif de ces travaux est de rendre la conception de « batteries moléculaires », *a priori*, plus simple, dans la mesure où la chimie mise en œuvre nécessite moins d'étapes de synthèse et de purification.

Le choix de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes (ATRP), nous a semblé la plus adaptée pour la synthèse de molécules ramifiées fonctionnelles. Par ce procédé, la masse molaire ainsi que les groupements terminaux sont modulables assez simplement. Un autre argument justifiant ce choix est lié aux conditions moins drastiques que celles requises notamment en polymérisations anionique ou cationique.

La synthèse de polystyrènes hyperramifiés a été réalisée à partir d'un amorceur difonctionnel α -N₃, ω -Br, en présence de divinylbenzène (DVB) utilisé comme agent ramifiant. Le greffage de ferrocène (Fc) est réalisé dans un second temps *via* les fonctions N₃, par cycloaddition de Huisgen 1,3 catalysée par le cuivre (chimie Cu(I)-clic).

Les molécules ainsi obtenues ont été testées par voltampérométrie cyclique (CV). Ces différentes étapes de synthèse et leurs caractérisations sont détaillées dans ce chapitre.

I. Principe de la synthèse de microgels de polystyrène porteurs de groupements ferrocène à leur périphérie.

I.1. Principe de l'ATRP

Le principe de la méthode ATRP est détaillé Schéma II.1.¹⁻⁴ Le mécanisme de polymérisation est basé sur un équilibre réversible entre espèces actives ($RP_m^\bullet$) et dormantes ($R-P_m-X$), selon un cycle d'activation et de désactivation catalytique. Cet équilibre est fortement déplacé vers les espèces dormantes (cf. Schéma II.1).

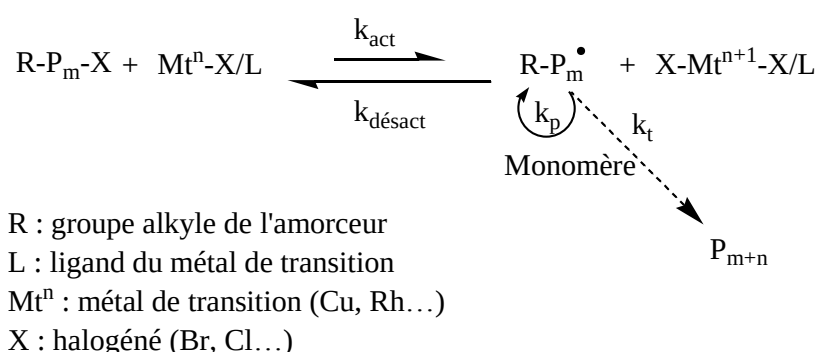


Schéma II.1 : Schéma général de l'ATRP.

Les ligands utilisés afin de solubiliser le métal de transition peuvent être de type aminé (pour le cuivre, le ruthénium) ou (moins courant) phosphoré. Le rôle du ligand est essentiel car il permet la solubilisation du dérivé métallique et sa stabilisation lors du processus d'oxydation. Les plus couramment utilisés sont la bipyridine (bipy) et la N,N,N',N'',N'''-pentaméthylénetriamine (PMDETA). L'équilibre entre $R-P_m^\bullet$ et $X-P_m-R$ étant fortement déplacé vers la formation de l'espèce dormante halogénée, un bon contrôle des masses molaires des polymères en croissance est possible. On se trouve alors dans le cas où la polymérisation radicalaire est **contrôlée** car les masses molaires des polymères obtenus sont prédéterminées par le rapport entre la concentration du monomère consommé $[M]$ et la concentration initiale en amorceur $[R-X]_0$. On définit le degré de polymérisation moyen théorique par la relation :

$$\overline{DP}_n = \frac{\Delta[M]}{[RX]_0} \text{ et } \bar{M}_n = \frac{m_{\text{monomère}}}{n_{\text{amorceur}}}.$$

L'ATRP permet d'obtenir des polymères fonctionnels de différentes façons.^{2, 5} Une première façon est la polymérisation de monomères fonctionnels, comme, par exemple, celle du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle⁶ ou le méthacrylate de diméthylaminoéthyle,⁷ conduisant à des polymères linéaires porteurs de groupements fonctionnels latéraux. Une seconde façon est la substitution du groupement halogéné terminal en fin de polymérisation, par le groupement voulu ; méthode utilisée, par exemple, pour insérer un groupement azoture terminal sur un microgel de polystyrène.^{8, 9} La dernière voie employée pour aboutir à un polymère fonctionnalisé consiste à partir directement d'un amorceur α, ω -hétérodifonctionnel. C'est cette dernière voie de synthèse que nous avons choisie pour la synthèse de polystyrènes ramifiés fonctionnalisés par des groupements azoture terminaux à chaque branche.

I.2. Principe de la synthèse de microgels de polystyrène porteurs de ferrocène (Fc) en leur périphérie

La synthèse de polystyrènes ramifiés en étoile, constitués d'un cœur réticulé et de branches fonctionnalisées par des ferrocène (Fc) a été réalisée en utilisant la méthode du nodule.¹⁰ Cette synthèse se déroule en trois étapes :

- i. la synthèse d'un amorceur di-fonctionnel **1** porteur d'une fonction azoture et doté à son extrémité d'une fonction halogénée capable d'amorcer la polymérisation par ATRP du styrène.
- ii. la synthèse du macroamorceur **2** (polystyrène α -N₃, ω -Br hétéro-di-fonctionnel, issu de la réaction de **1** avec le styrène).
- iii. la synthèse des polymères en étoile **3** par couplage de **2** avec le DVB.

S'ensuivra enfin le greffage de Fc et la caractérisation des systèmes obtenus (**4**) :

- iv. l'obtention de **4** après le greffage de Fc à la périphérie de **3**, par cycloaddition de Huisgen 1,3 (chimie « clic »).

Chacune de ces étapes est décrite dans le schéma ci-après (Schéma bilan II.2).

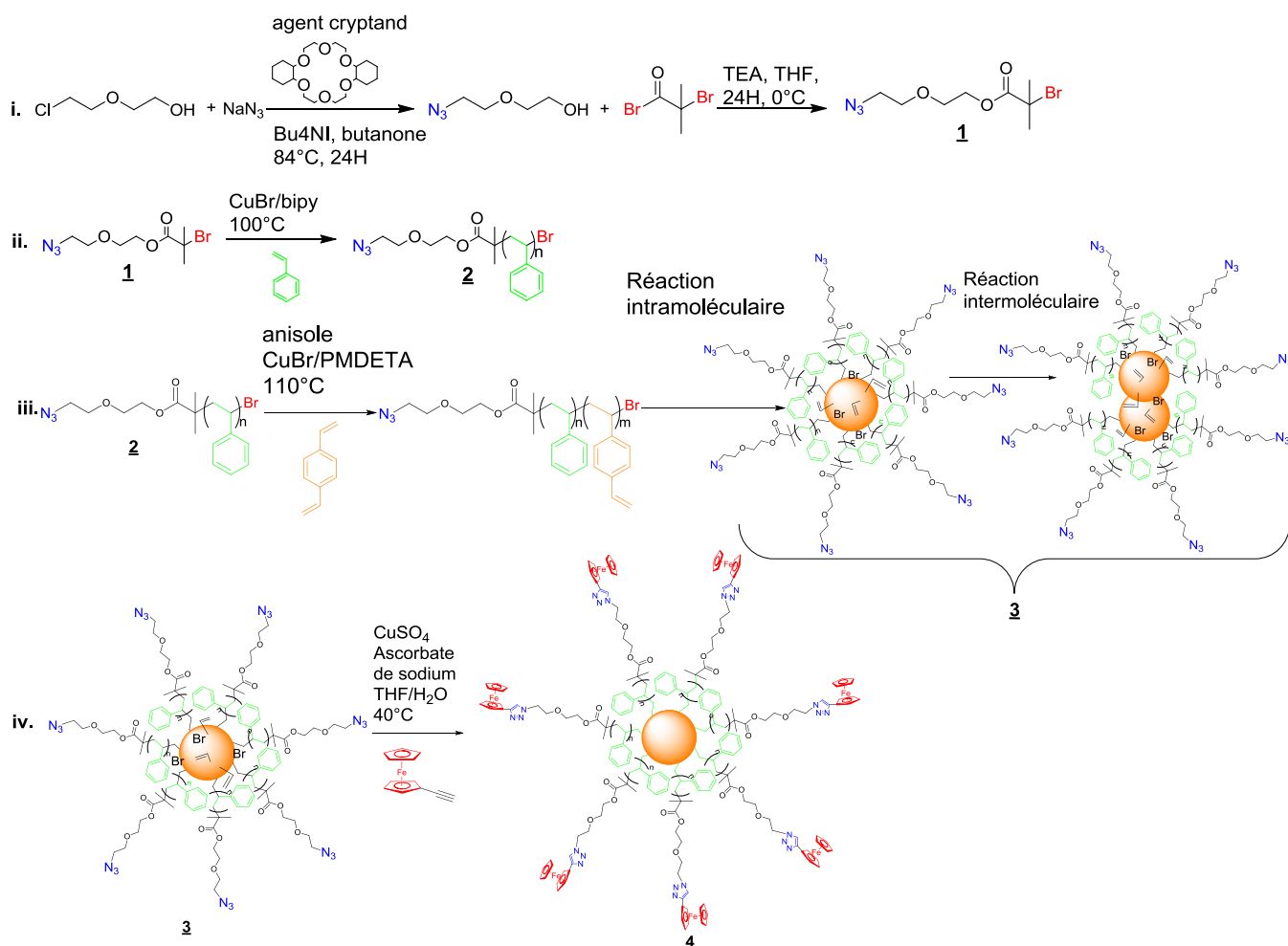


Schéma II.2 : Schéma bilan global des étapes de synthèse des polymères ramifiés (étoiles) fonctionnalisés par des ferrocène

II. Synthèse de supports poly(styrène)s ramifiés à terminaison azoture.

II.1. Synthèse de l'amorceur α -N₃, ω -Br hétéro di-fonctionnel

La synthèse de l'amorceur di-fonctionnel s'est réalisée en deux étapes à partir du 2-(2-chloroéthoxy)éthanol. Le schéma réactionnel est présenté ci-après, Schéma II.3.

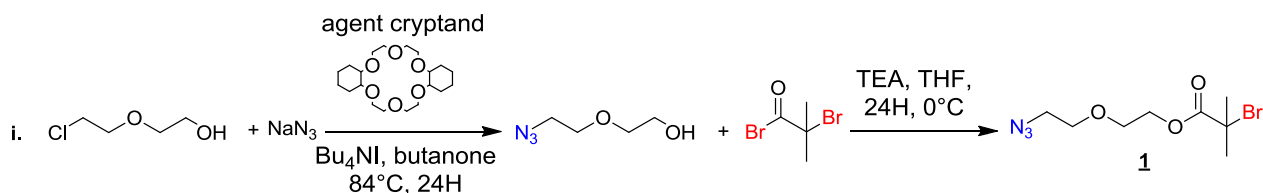


Schéma II.3 : Schéma des étapes de synthèse de l'amorceur α -, ω -hétérodifonctionnel **1**.

La synthèse du 2-(2-azidoéthoxy)éthanol s'est faite par substitution nucléophile dans la butanone, en présence de NaN_3 et de Bu_4NI . Après extraction sous vide le rendement massique est de 92%. La caractérisation par RMN (Figure II.1, RMN ^1H dans le CDCl_3) et ^{13}C (Annexe du chapitre 2, Figure A.II.1) montrent, respectivement, l'apparition d'un pic à $\delta(^1\text{H})=3,018\text{ppm}$, attribué à CH_2N_3 et à $\delta(^{13}\text{C})=50\text{ppm}$ attribué à CH_2N_3 .

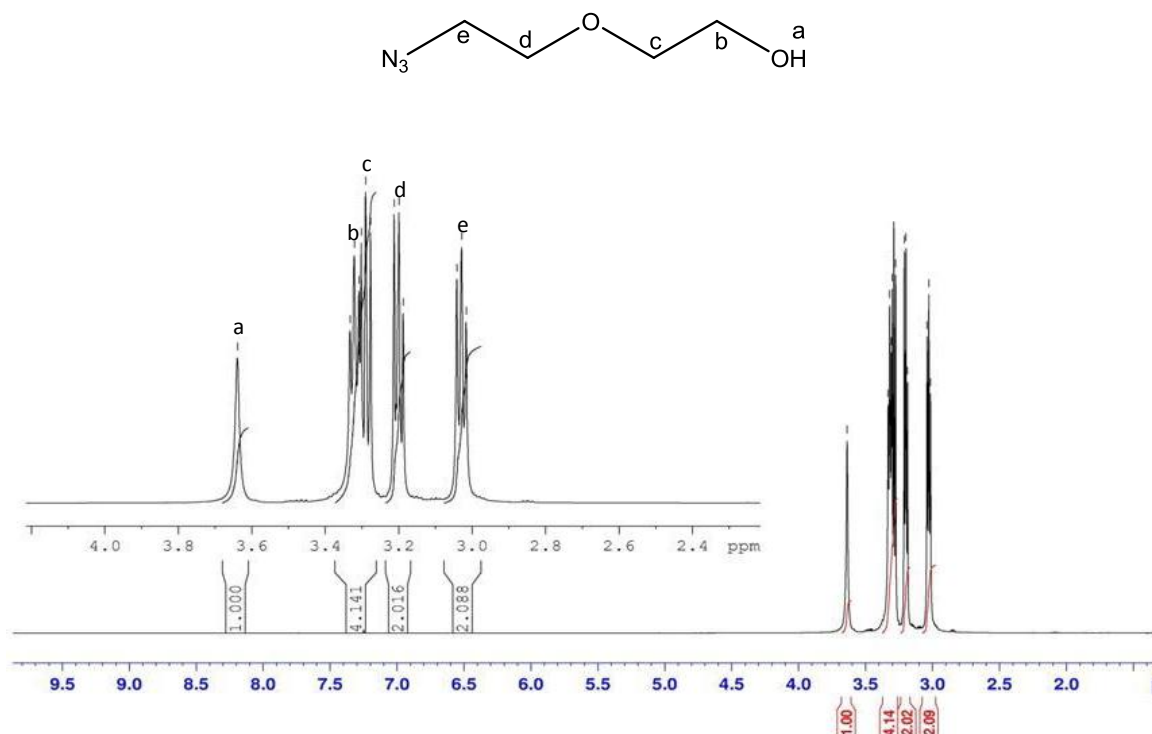


Figure II.1 : Spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400 MHz) du 2-(2-azidoéthoxy)éthanol.

La seconde étape consiste en l'introduction du bromure d'isobutyryle (1,1 éq.) à 0°C , dans le THF, sur le 2-(2-azidoéthoxy)éthanol (1 éq). L'amorceur **1** ($\alpha\text{-N}_3$, ω -2-bromoisobutyrate de di(oxyde d'éthylène)) est obtenu avec un rendement massique de 72%. Le spectre RMN ^1H (effectué dans le CDCl_3) est présenté ci-après (Figure II.2). Le pic situé à $\delta(^1\text{H})=3,15\text{ppm}$ est attribué à CH_2N_3 (la RMN ^{13}C de **1** est présentée en Annexe du chapitre II, Fig. A.II.4). Le pic situé à $\delta(^{13}\text{C})=50\text{ppm}$ est attribué à CH_2N_3 . Ces pics serviront de référence pour le suivi par RMN du greffage des groupements ferrocène lors de l'étape iv.).

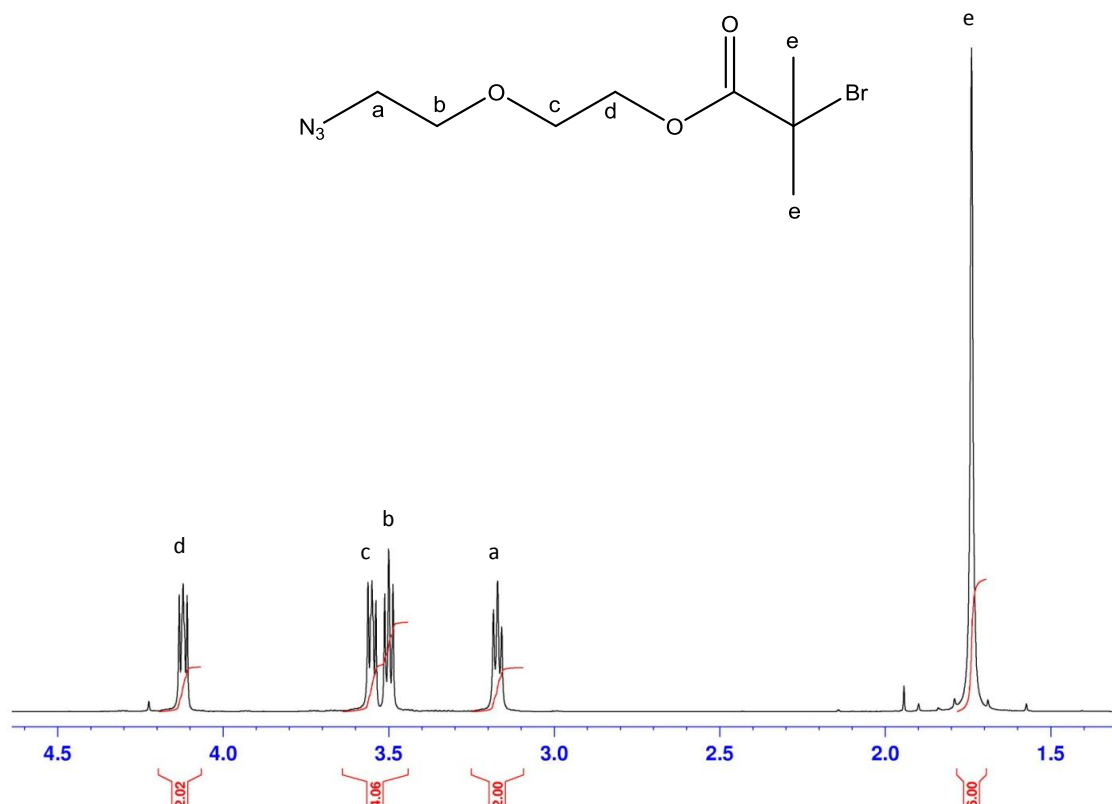


Figure II.2 : Spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400 MHz) de 1.

La molécule 1 a ensuite été utilisée pour amorcer la polymérisation par ATRP du styrène.

II.2. Synthèse par ATRP de poly(styrène)s $\alpha\text{-N}_3$, $\omega\text{-Br}$ hétéro-difonctionnels.

La synthèse par ATRP de poly(styrène)s $\alpha\text{-N}_3$, $\omega\text{-Br}$ hétéro-difonctionnels (2) s'est faite à partir de l'amorceur 1 et correspond à l'étape ii. représentée ci-dessous (Schéma II.4).

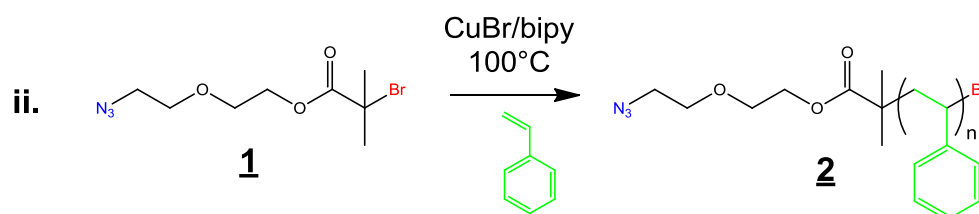


Schéma II.4 : Synthèse du macroamorceur $\alpha\text{-N}_3$, $\omega\text{-Br}$ hétérodifonctionnel (2).

Cette synthèse s'est effectuée à 100°C , en présence du complexe catalytique CuBr/Bipy (1/2), en présence d'un large excès de styrène. La polymérisation a été stoppée à environ 50% de conversion afin de limiter les réactions de transfert et de couplage, dans le

but d'obtenir une distribution de masses molaires faible ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 1,3$). Pour déterminer le temps de réaction nécessaire avoir un polymère de masse molaire moyenne analysable par RMN ($\bar{M}_n < 5000 \text{ g/mol}$), mais de longueur suffisante pour former des étoiles de faible dispersité ($DP > 20$)¹¹ et dont les « bras » seront accessibles ($DP < 100$)¹¹, un suivi cinétique a été réalisé (cf. Tableau 1).

Tableau II.1 : Synthèse de poly(styrène)s $\alpha\text{-N}_3$, $\omega\text{-Br}$ par ATRP. Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C.

Temps de réaction	$\bar{M}_n$ ^(a) (g/mol)	$\bar{D}$ ^(b)	DP_{exp} ^(c)
1h	2 200	1,22	18
2h	3 150	1,30	27
4h	5 450	1,60	50

(a) : Valeur déterminée par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard, détecteur RI) ; (b) : $\bar{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$, valeur obtenue par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard, détecteur RI) ; (c) : $DP_{\text{exp}} = \frac{\text{valeur de l'intégration des groupes benzyliques RMN}}{5}$

Le choix s'est donc porté sur un temps de réaction de 2H pour la synthèse de poly(styrène)s $\alpha\text{-N}_3$, $\omega\text{-Br}$ par ATRP. Chaque polymère synthétisé a été analysé par RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) et par SEC, pour déterminer respectivement, son degré de polymérisation et sa teneur moyenne en groupements brome terminal (par intégration des groupements méthyle terminaux dont le pic se situe à $\delta \approx 1 \text{ ppm}$) et sa masse molaire moyenne.

Les figures II.3 et II.4 représentent respectivement les analyses par SEC et par RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) du polymère **2**. Les Tableaux II.2 et II.3 rassemblent les résultats obtenus pour les différentes synthèses de **2**.

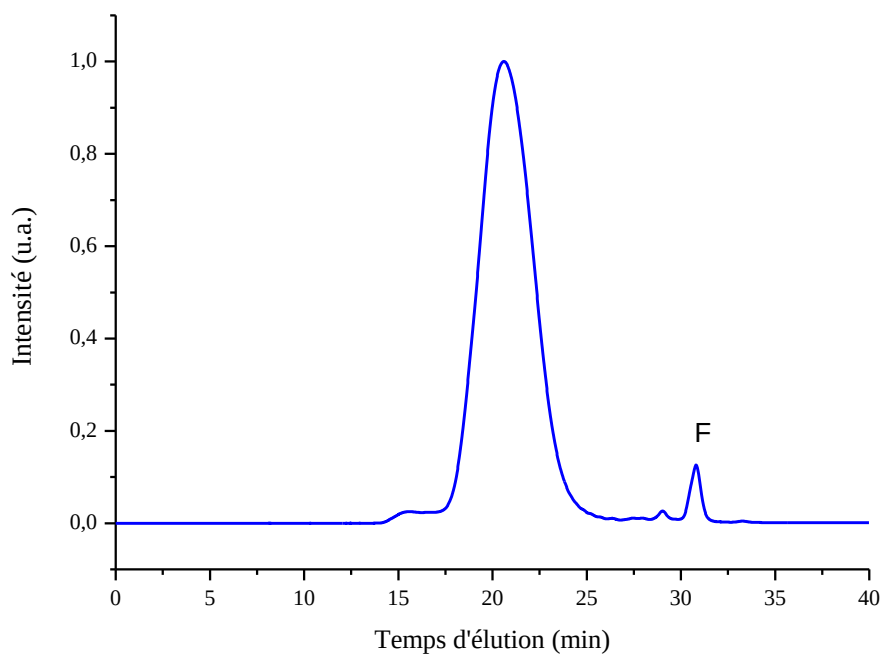


Figure II.2 : SEC de 2. Détection UV, éluant THF. Conditions expérimentales : $\underline{1}/\text{CuBr}/\text{bipy}=1/1/2$, en masse à 100°C, 2h de réaction sous azote. F : Marqueur de débit.

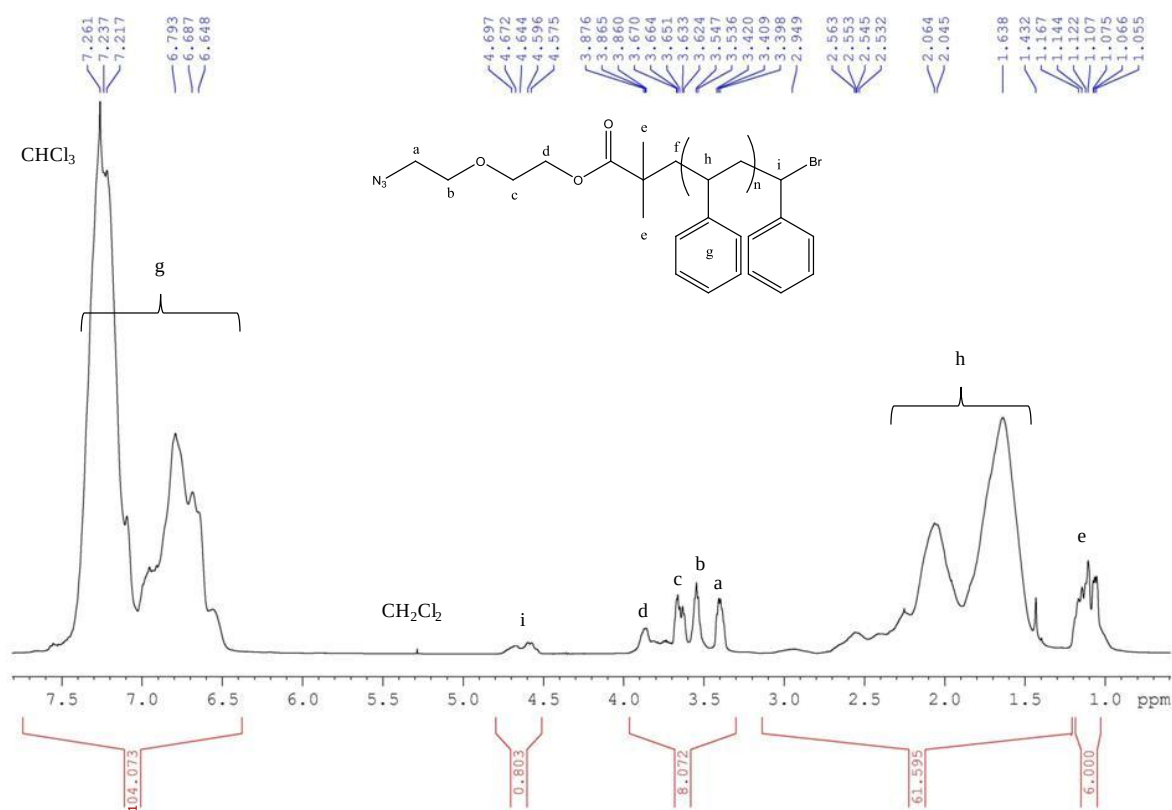


Figure II.3 : Spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) de 2. Conditions expérimentales : Amorceur/ $\text{CuBr}/\text{bipy}=1/1/2$, en masse à 100°C, 2h de réaction, sous azote.

Tableau II.2 : Synthèse de poly(styrène)s α -N₃, ω -Br par ATRP. Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 1h40 de réaction.

Essai	Gaz inerte /vide	Conv ^(a) (%)	DP _{exp} ^(b) (RMN)	$\bar{M}_n$ ^(c) (g/mol)	$\bar{D}$ ^(d)	Br ^(e) (%)	Rendement massique(f) : η (%)
PS1	Argon	7	21	2 900	1,3	82	3
PS2	Vide	6	25	2 500	1,3	84	2
PS3	Azote	6	22	3 200	1,4	88	3

(a) : $Conv = \frac{DP_{exp}(RMN)}{DP_{théorique}} \times 100$; (b) : $DP_{exp} = \frac{\text{Valeur de l'intégration des groupes benzyliques RMN}}{5}$; (c) : Valeur déterminée par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard, détecteur RI) ; (d) : $\bar{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$, valeur obtenue par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard, détecteur RI) ; (e) : Déterminé par RMN en intégrant le pic situé à $\delta \approx 4,5$ ppm ; (f) : Rendement massique : $\eta = \frac{m_{obtenue}}{m_{visée}} \times 100$

Tableau II.3 : Synthèse de poly(styrène)s α -N₃, ω -Br par ATRP. Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, à 100°C, sous N₂.

Essai	Temps de réaction	DP _{théo} ^(a)	DP _{exp} ^(b)	$\bar{M}_n$ théo ^(c) (g/mol)	$\bar{M}_n$ RMN ^(d) (g/mol)	$\bar{M}_n$ ^(e) (g/mol)	$\bar{D}$ ^(e)	Br ^(f) (%)	Rendement massique ^(g) : η (%)	Commentaires
PS4	2h	43	21	2 380	2 400	2 530	1,1	80	18	Présence de 10vol% de DMF
PS5	2h	43	54	3 950	5 800	4 400	1,3	76	27	
PS6	2h	42	36	3 990	4 000	4 400	1,3	76	30	
PS7	2h	42	37	4 090	4 100	4 000	1,3	72	30	
Essai	Temps de réaction	DP _{théo} ^(a)	DP _{exp} ^(b)	$\bar{M}_n$ théo ^(c) (g/mol)	$\bar{M}_n$ RMN ^(d) (g/mol)	$\bar{M}_n$ ^(e) (g/mol)	$\bar{D}$ ^(e)	Br ^(f) (%)	Rendement massique ^(g) : η (%)	Commentaires
PS8	2h	84	43	4200	4700	4100	1,3	76	30	-
Polymères utilisés pour la synthèse de microgels										
PS9	1H45	89	33	3 800	3 400	3 400	1,3	68	50	Test d'activité des chaînes concluant
PS10	2h	90	44	4 950	4 600	4 200	1,3	82	50	Test d'activité des chaînes concluant

(a) : $DP_{théo} = \frac{[Monomère]_0}{[Amorceur]_0}$; (b) : $DP_{exp} = \frac{\text{Valeur de l'intégration des groupes benzyliques RMN}}{5}$; (c) : $\bar{M}_n \text{ théo} = (\%Conv \times DP_{théo} \times M_{Styrène}) + M_{amorceur}$; (d) : Déterminée par RMN ¹H dans le CDCl₃ ; (e) : Valeur déterminée par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard, détecteur RI) ; (f) : Déterminé par RMN en intégrant le pic situé à $\delta \approx 4,5$ ppm ; (g) : Rendement massique : $\eta = \frac{m_{obtenue}}{m_{visée}} \times 100$

Les synthèses ont été menées de façon à obtenir un polymère de masse molaire moyenne inférieure à 5 000g/mol. Cela correspond à un $\overline{DP}_n < 45$. Elles ont été stoppées à un faible taux de conversion pour éviter les réactions de transfert et de terminaison.¹ La concordance entre les valeurs des masses molaires moyennes théoriques et expérimentales est assez bonne ; la dispersité reste assez élevée et égale à $1,3 \pm 0,1$. Le chromatogramme de **2**, Figure II.2, montre la présence, en faible proportion, d'espèces de masse molaire supérieure à la masse molaire moyenne observée. Ces espèces seraient dues à l'occurrence de réactions de couplage lors de la synthèse.

La présence de brome terminal sur les polystyrènes a été estimée par spectroscopie ^1H . Celle-ci est comprise entre 68% et 88% (Tableaux II.2 et II.3). Il est reconnu qu'une perte du brome terminal des polymères formés intervient lors de la polymérisation et/ou au cours des étapes de purification.¹²⁻¹⁴ Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cette perte :

- ✓ les réactions de recombinaison entre radicaux en croissance, qui se manifeste par l'apparition d'une traînée dans le chromatogramme, dans le domaine des fortes masses molaires.
- ✓ la formation d'insaturations par élimination de HBr au cours des processus de synthèse et de purification.

Il est à noter que le brome terminal interviendra pour le réamorçage de la polymérisation lors de la synthèse de microgels par ATRP (polymérisation de DVB à partir des chaînes de PS). C'est pourquoi la proportion de chaînes porteuses de ce groupement terminal doit être supérieure ou égale à 70% sur le polymère **2**. De nombreuses expériences ont été réalisées afin de mieux contrôler un taux élevé de brome terminal, comme suit.

II.2.a. Polymérisations en masse : effet de l'atmosphère.

Les synthèses des PS1, PS2 et PS3 réalisées sous atmosphère contrôlée ont été stoppées à très faible taux de conversion (6 à 7%) pour éviter les réactions de transfert. Les

polymérisations ont été réalisées en masse, en présence du système catalytique CuBr/bipy avec les proportions suivantes : amorceur/CuBr/bipy= 1/1/2, à 100°C, pendant 1h40. Les résultats sont rassemblés Tableau II.2. Le PS1 a été synthétisé sous argon, le PS2 sous vide et le PS3 sous azote. 82 à 88% des chaînes obtenues dans ces conditions expérimentales sont porteuses d'un brome terminal. Par ailleurs, on observe sensiblement les mêmes caractéristiques pour les PS1, PS2 et PS3.

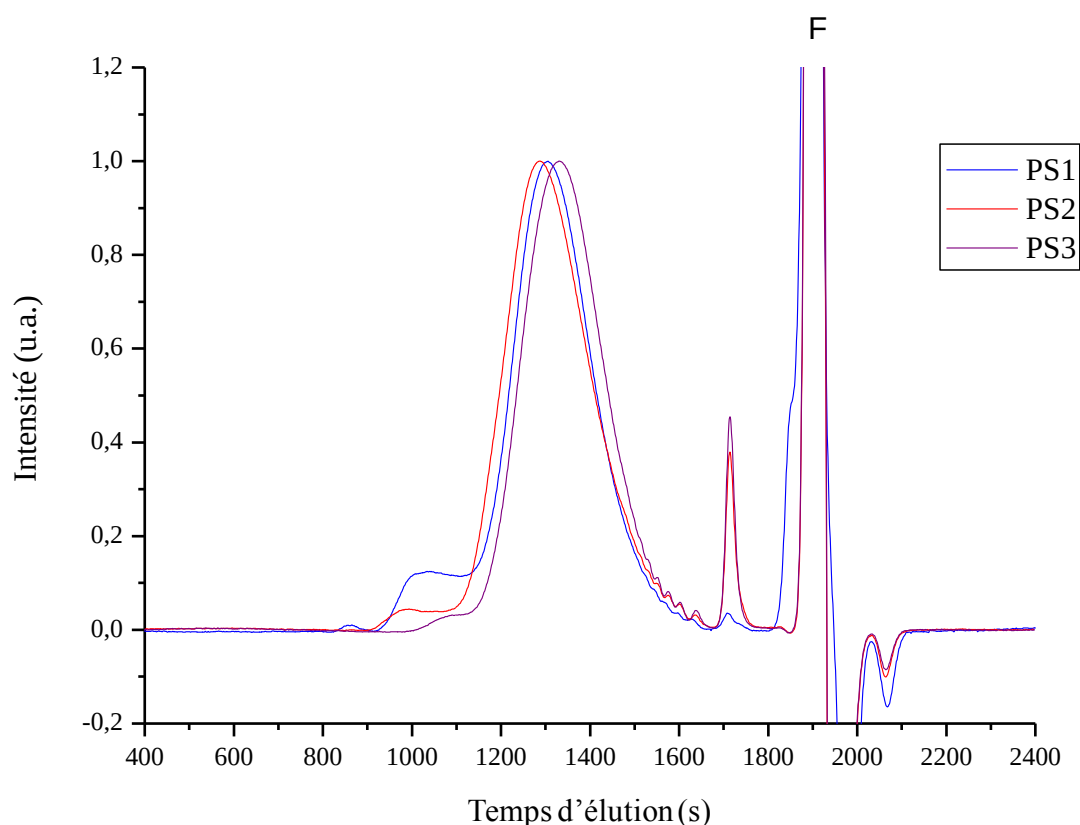


Figure II.4. : Chromatogrammes SEC des PS1, PS2 et PS3, détection UV, éluant : THF.
Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 1h40 de réaction.
F : Marqueur de débit.

L'analyse des chromatogrammes obtenus par SEC (détection UV, Figure II.4) montre que pour des taux de conversion de 6 et 7%, les poly(styrène)s linéaires terminés par une fonction azoture synthétisés par ATRP subissent des réactions de couplage, traduites par un épaulement des spectres aux grandes masses molaires. La faible proportion d'espèces couplées pour PS2 et PS3 peut venir de la présence d'un faible taux d'humidité dans le milieu, introduit par l'azote lors des cycles vide/azote. A ces faibles taux de conversion, on

peut voir des pics caractéristiques de chaînes de faible masse molaire (oligomères). La présence d'espèces couplées à ces taux de conversion est inhabituelle et peut provenir de l'occurrence d'une réaction secondaire provoquée par la présence de la fonction azoture (cf. parties II, III et IV de ce chapitre). L'atmosphère utilisée lors de la synthèse de **2** n'a donc pas, ou peu, d'influence sur les caractéristiques du polymère obtenu. Par suite, la présence de ces résidus a été évitée en procédant à des synthèses à taux de conversion de 45% à 50%, et en précipitant plusieurs fois les échantillons (cf. Tableau II.3).

II.2.b. Polymérisations en masse : effet de la présence de diméthylformamide (DMF).

Il a été montré¹⁵ que la présence de DMF dans le milieu réactionnel lors de la synthèse de PS par ATRP favorise la formation d'un polymère de faible dispersité avec un taux de présence en brome terminal élevé, en apportant une meilleure solubilisation du système catalytique CuBr/bipy. Cette approche a été testée au cours de la synthèse du macroamorceur à terminaison azoture. Les résultats sont regroupés au Tableau II.3, pour la synthèse des PS4, PS5, PS6 et PS7.

Les masses molaires obtenues au bout de 2h de réaction pour le PS4 sont plus faibles d'environ 1 600 g/mol que celles obtenues pour les PS5, PS6 et PS7 ce qui est en accord avec la littérature : l'ajout de 10% volumique de DMF dans le milieu réactionnel a pour effet de ralentir la réaction de polymérisation.¹⁵ De plus, la dispersité du PS4, égale à 1,1 est inférieure à celle des PS5, PS6 et PS7. Cela s'explique par le fait que le DMF apporte une meilleure solubilité du complexe catalytique CuBr/bipy, ce qui favorise alors les échanges dynamiques entre formes dormantes et espèces actives : la polymérisation en devient mieux contrôlée.

La Figure II.5 (ci-dessous) représente le spectre RMN, relatif au PS4 (RMN des PS5, PS6 et PS7 en Annexe 1).

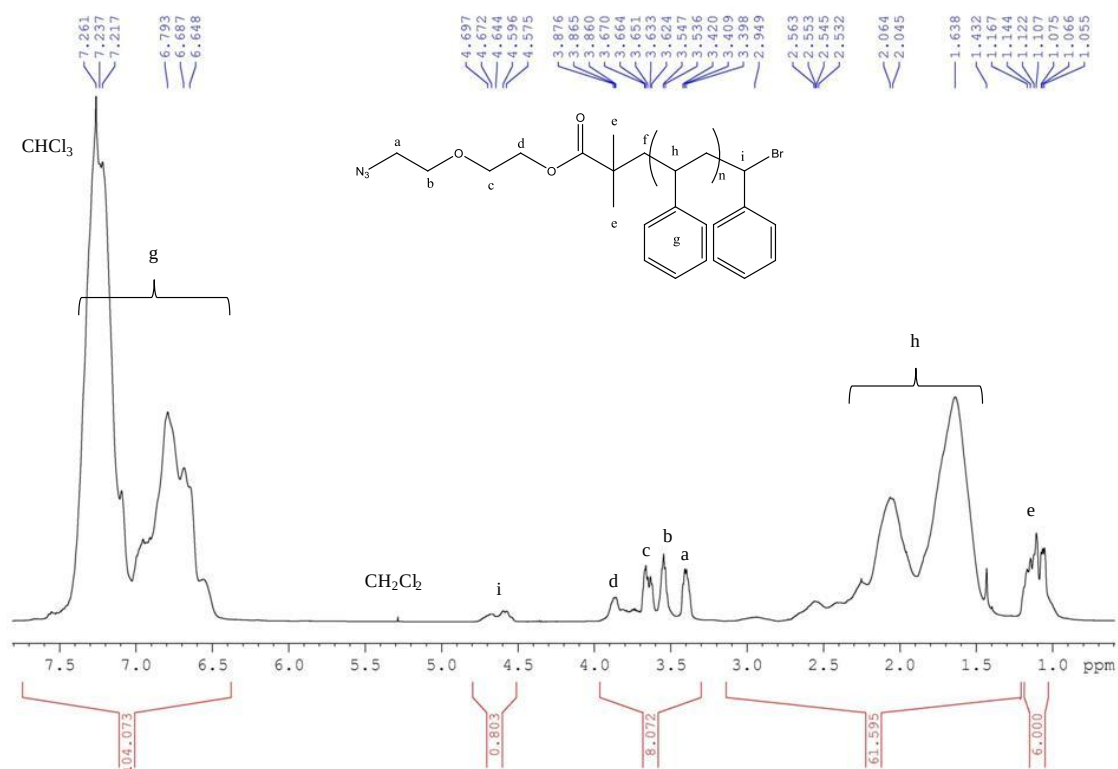


Figure II.5 : Spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) du PS4. Conditions expérimentales :

Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2h de réaction, en présence de DMF à 10vol%, sous azote.

On y retrouve les pics relatifs à la présence de fonctions Br et azoture terminaux à, respectivement, $\delta_2(\text{CHBr}) \approx 4,5\text{ppm}$ et $\delta_2(\text{CH}_2\text{N}_3) \approx 3,4\text{ppm}$.

La Figure II.6 représente le chromatogramme (détection RI) des PS4 à PS7 (détection UV en Annexe 1). Il est visible que bien que le PS4 présente une dispersité de 1,1, la présence d'un épaulement aux masses molaires élevées indique de probables réactions de couplage. Cet épaulement est plus important que celui visible sur le chromatogramme du PS7. La synthèse des macroamorceurs PS5, PS6 et PS7 est reproductible : des espèces de masse molaire moyenne similaires et de dispersité égale ont été obtenues pour des conditions de réaction identiques. Bien que la dispersité obtenue pour

le PS4 soit faible, la suite du travail s'est effectuée sans utilisation de DMF pour les synthèses des PS linéaires.

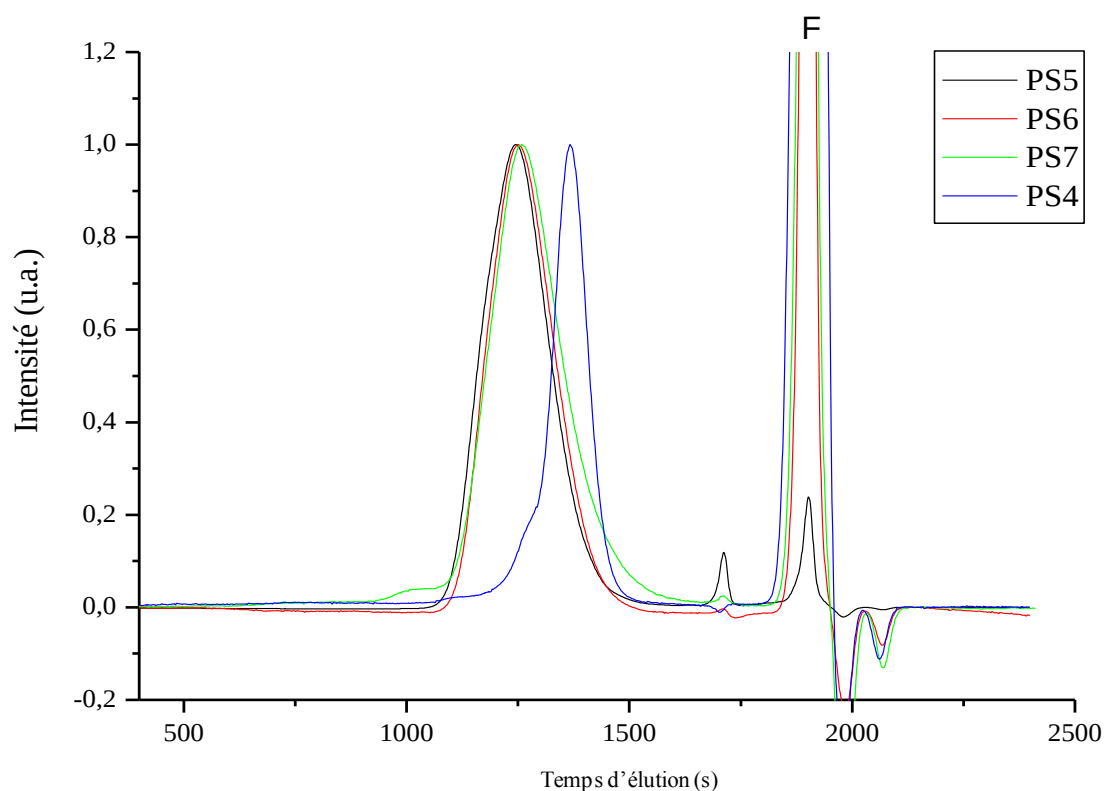


Figure II.6 : Chromatogrammes SEC des PS4, PS5, PS6 et PS7, détection RI, éluant : THF.

Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2h de réactionn
présence de DMF à 10vol% pour PS4. F : Marqueur de débit.

II.2.c. Effet de la concentration en styrène.

Pour la suite du travail, la quantité de macroamorceur poly(styrène) α -Br, ω -N₃ a été synthétisée dans des proportions plus importantes. Les caractéristiques moléculaires des polymères obtenus sont rassemblées Tableau II.3, pour les PS8, PS9 et PS10.

Dans la mesure où les PS9 et PS10 seront utilisés par la suite pour les synthèses de microgels, leur spectre RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz) respectif est présenté Figure II.7 et Annexe I, Figure A.II.14.

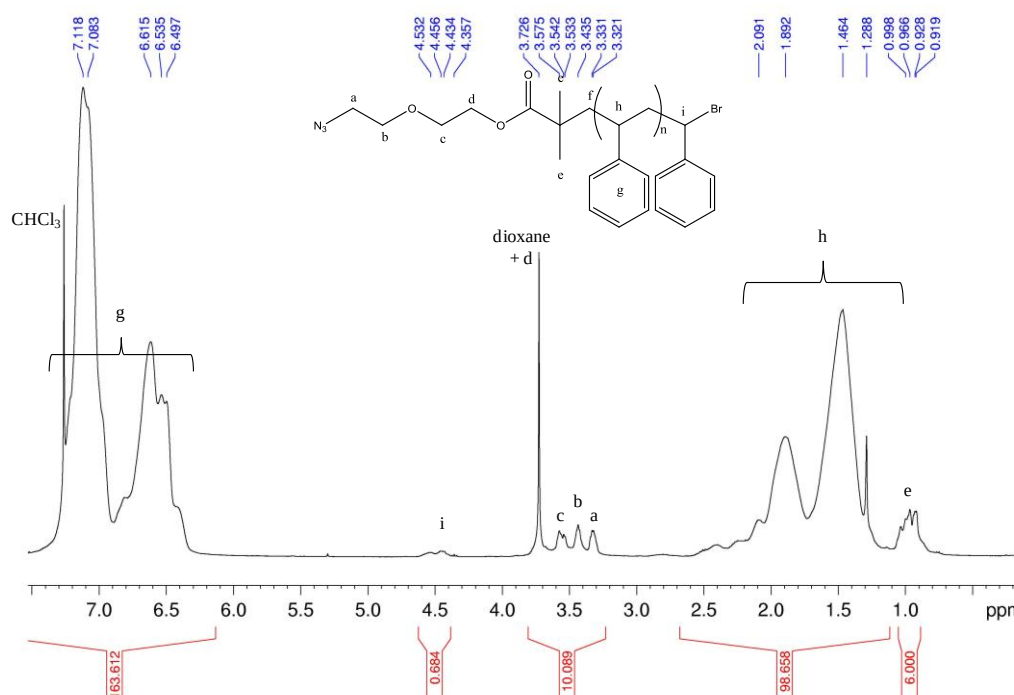


Figure II.7 : Spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) du PS9. Conditions expérimentales :
Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2h de réaction, sous azote.

Ces résultats montrent que la synthèse par ATRP à plus grande concentration en styrène n'engendre pas de problème majeur. Les PS8 et PS10 présentent, en effet, des caractéristiques similaires, à savoir un taux de brome terminal de 76% et de 82% (resp.) et une masse molaire moyenne en nombre (donnée par la SEC), respectivement, de 4 100g/mol et 4 200g/mol. Après 1h45 de réaction, le PS9 a, quant à lui, une masse molaire moyenne plus faible et un pourcentage de brome terminal de 68%. Comme les polystyrènes PS9 et PS10 seront utilisés pour la synthèse par ATRP de microgels, il a été nécessaire de s'assurer que ces chaînes étaient, par la suite, capables de réamorcer la polymérisation de l'agent réticulant (DVB) en présence du système catalytique CuBr/PMDETA, à 110°C. C'est pourquoi un test d'activité des chaînes a été mené. Après précipitation du PS9 dans le méthanol à froid, et séchage sous vide à 30°C (cf. partie expérimentale), une faible quantité de PS9 a été mise en présence de styrène et du système catalytique PS9/CuBr/PMDETA=1/1/1, à 110°C. La réaction a été stoppée après 24 heures. Le même

test a été fait pour le PS10, pendant 4 heures, dans les mêmes conditions. Les chromatogrammes des PS9+24H de réaction avec le styrène et PS10+4H de réaction avec le styrène, sont présentés respectivement Figures II.8 et Annexe I, Figure A.II.18.

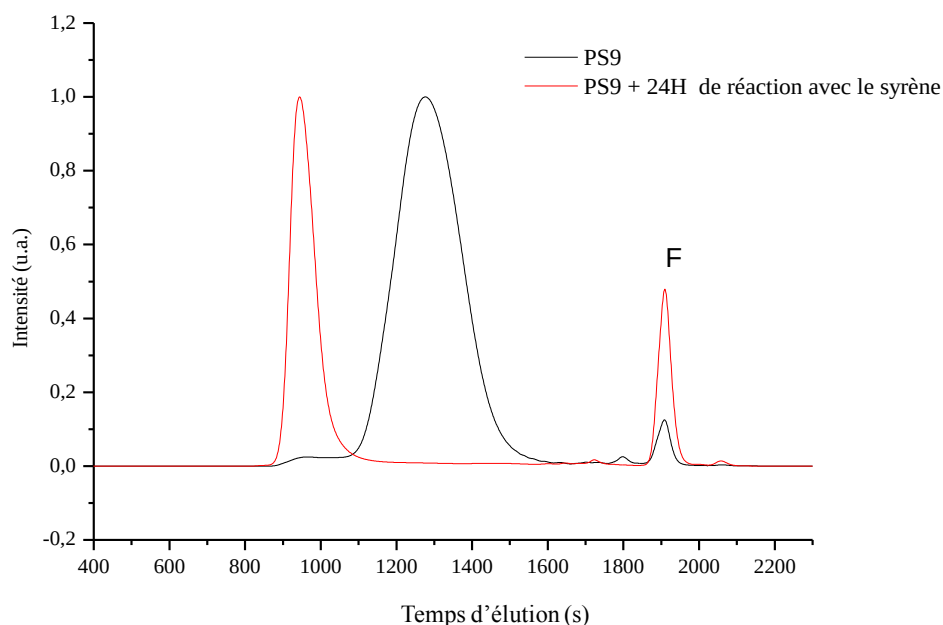


Figure II.8. : Chromatogrammes SEC des PS9 et PS9+24h de réaction avec le styrène, détection UV, éluant : THF. Conditions expérimentales : macroamorceur PS9/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 110°C. F : Marqueur de débit.

Bien que le spectre RMN du PS9 (Figure II.7) montre que 68% des chaînes portent une fonction brome, l'absence de chaîne résiduelle après réaction avec le styrène montre que la grande majorité des chaînes réamorcent en présence de monomère et du système CuBr/bipy, à 110°C. Ce test montre que le PS9 est donc utilisable pour la synthèse des microgels. La mesure de la fonctionnalité par RMN présente donc une certaine incertitude.

La réactivité des chaînes du PS10 a été testée de la même façon. On observe également une croissance homogène des chaînes. L'absence de pic résiduel montre également une réactivité quasi-totale des chaînes de PS10.

La présence de la fonction terminale azoture a été confirmée par analyse IRTF, par la présence d'un pic de vibration à $\nu_{N3} \approx 2100\text{cm}^{-1}$. Les spectres des PS9 et PS10 sont

présentés Figure II.9 (PS9) et en Annexe I, figure A.II.19 (PS10). Les mesures ont été faites en absorbance et les résultats sont présentés en transmittance.

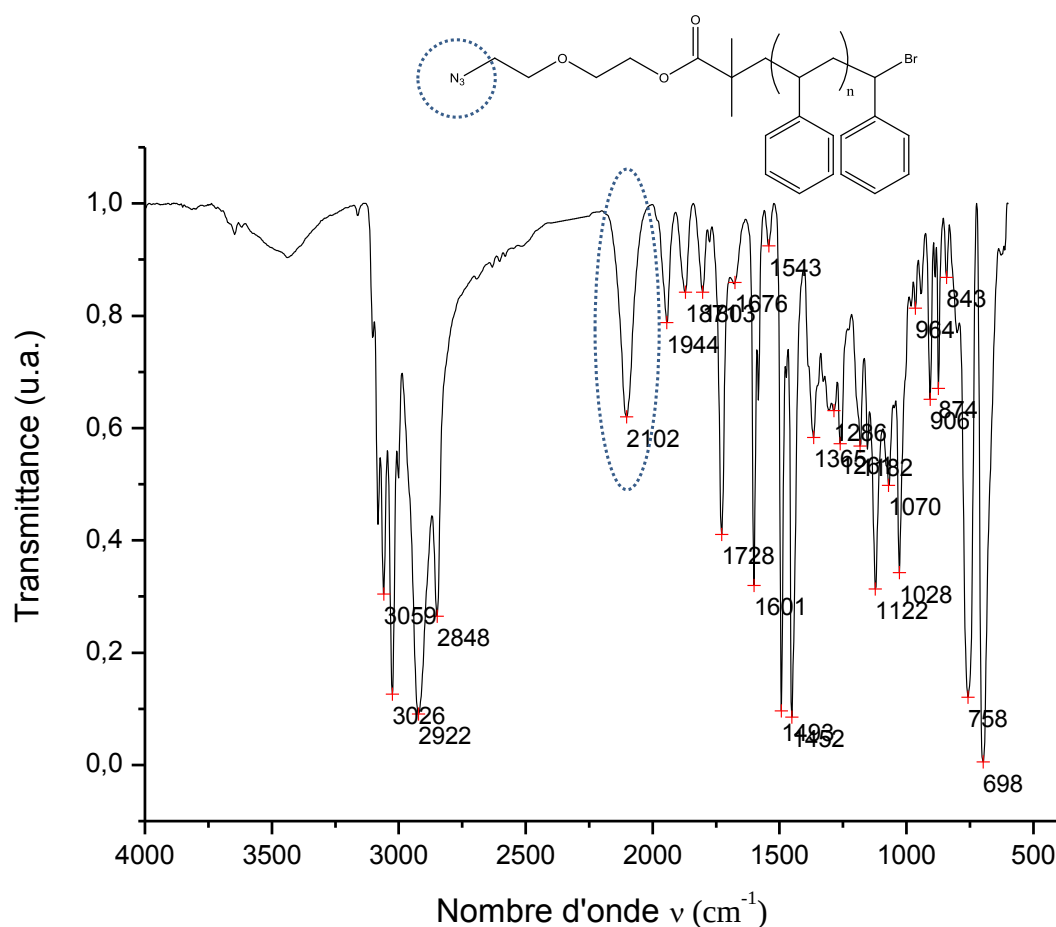


Figure II.9 : Spectre IRTF du PS9 dispersé dans une pastille de KBr.

Nous avons montré dans ce paragraphe la reproductibilité de la procédure de synthèse par ATRP de poly(styrène)s $\alpha-N_3$, $\omega-Br$ hétérodifonctionnels. Les PS obtenus présentent une réactivité suffisante pour réamorcer une polymérisation avec le DVB. Cependant, la formation d'espèces couplées durant la synthèse de PS, même à faible taux de conversion, semble indiquer une possible réaction secondaire pouvant avoir lieu lors de la polymérisation du PS. Les PS9 et PS10 ont été utilisés pour la synthèse de microgels.

II.3. Réaction des macroamorceurs avec le divinylbenzène : synthèse de microgels de polystyrène

II.3.a. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture : premières observations.

Les étoiles de polystyrène constituées d'un coeur microgel ont été synthétisées par ATRP suivant la méthode du « nodule » (« arm first »).¹⁶ La réaction a été réalisée à partir du PS9, en solution dans l'anisole [PS9]=0,06mol/L, en présence du système catalytique CuBr/PMDETA (1/1) et de divinylbenzène (DVB, agent difonctionnel réticulant), à 110°C (cf. Schéma II.5). Un rapport $r=[\text{DVB}]/[\text{macroamorceur}]$ égal à 7 a été choisi, en accord avec les résultats de Bouilhac et al.^{17, 18} Plusieurs polymérisations ont été réalisées et arrêtées à des temps différents. Les microgels obtenus ont été passés sur colonne d'alumine basique, éluée au THF, puis précipités dans le méthanol à froid. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II.4.

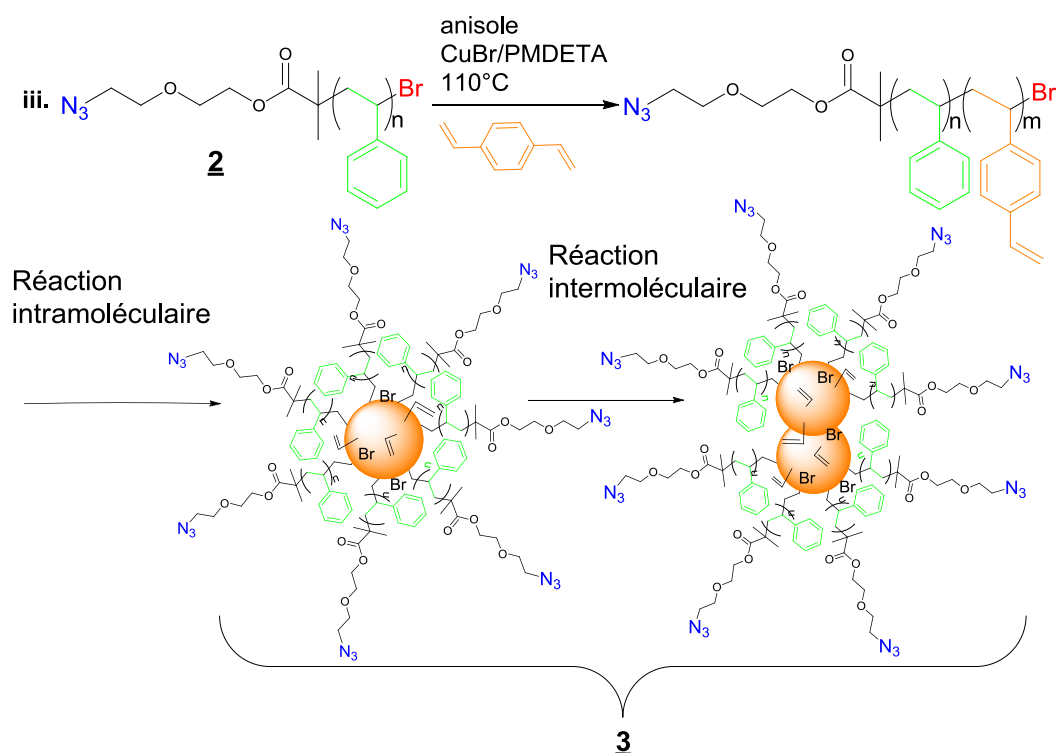


Schéma II.5 : Synthèse des étoiles à cœur de microgel à terminaison azoture (3) par couplage de 2 avec le DVB (méthode du nodule).

Tableau II.4 : Synthèse des étoiles de poly(styrène) à terminaison azoture par la méthode du « nodule ». Conditions expérimentales : PS9/CuBr/PMDETA=1/1/1, dans l'anisole ([PS9] = 0,06mol/L) à 110°C, $r = 7$, sous N_2 . $\bar{M}_{n \text{ SEC, (branches)}}$ = 3 900 g/mol^(a)

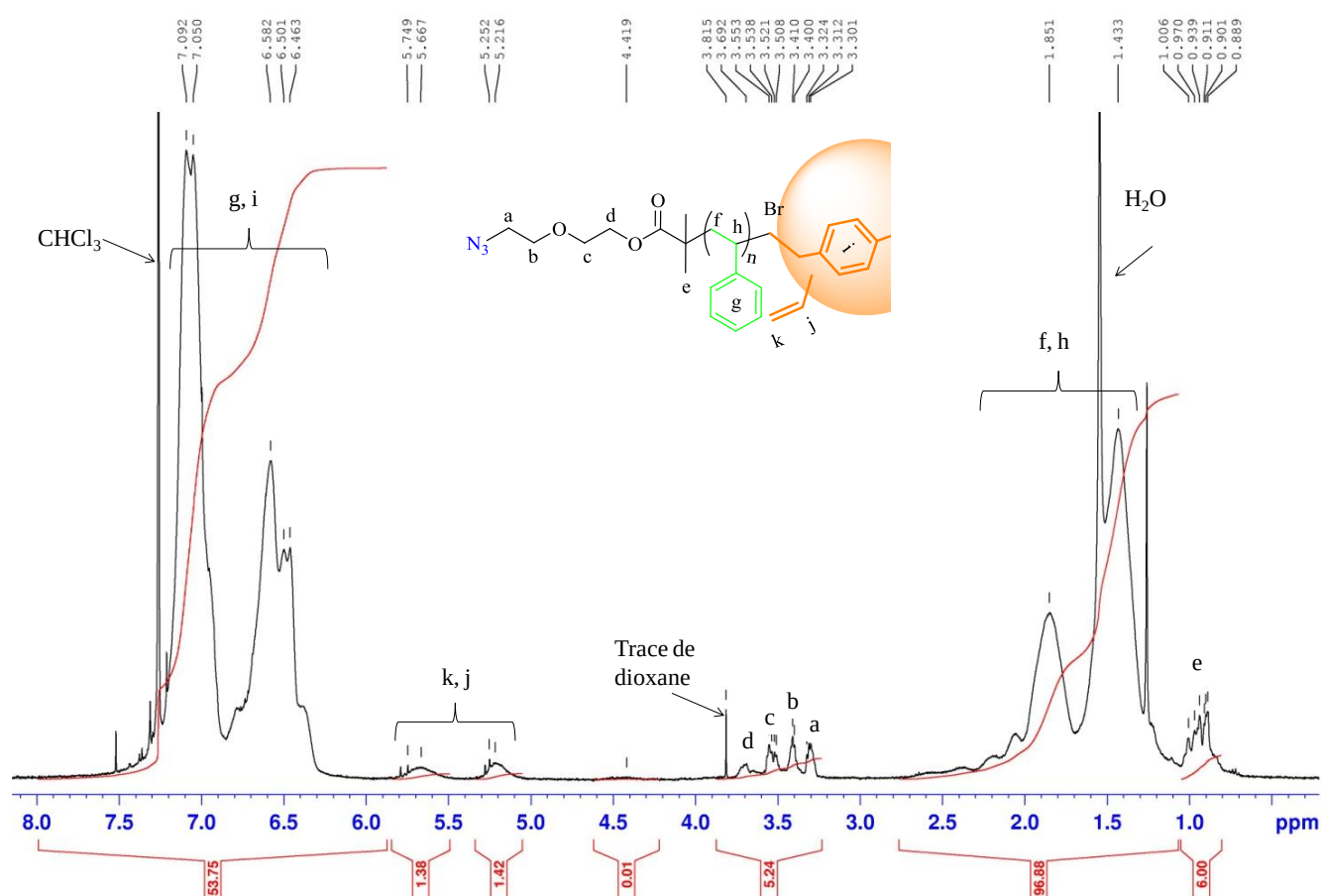
Essai	Temps de réaction	$\bar{M}_w \text{ SEC, app (étoiles)}^{(a)}$ (g/mol)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ (étoiles) SEC ^(a)	$\bar{M}_w$ (étoiles) SEC/DDI (g/mol) ^(b)	$\bar{f}^{(c)}$	Rendement (fraction soluble) η (%)	Commentaires
Et1.1	30min	9 100	1,7	71 600	12	24	-
Et1.2	1h	17 800	1,8	35 000	6	71	-
Et1.3	2h	20 000	2,8	111 600	18	80	Formation de gel insoluble.
Et1.4	3h	22 300	2,1	86 200	14	42	Formation de gel insoluble.
Et1.5	4h	20 000	2,7	247 300	42	45	Formation de gel insoluble.
Et1.6	5h	21 000	2,7	174 600	26	43	Formation de gel insoluble.
Et1.7	6h	35 000	2,9	219 600	58	-	Formation de gel insoluble.
Et1.8	7h	-	-	-	-	-	L'ensemble de l'échantillon a formé un macrogel

(a) Déterminée par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard) (détecteur RI); (b) Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ($dn/dc = 0,183 \text{ mL/g}$); (c) $\bar{f}$ = nombre moyen de branches par étoile = fraction massique des branches $\times \bar{M}_w$ (étoile) / $\bar{M}_w$ (branche).

De façon générale, le Tableau II.4 montre que la formation d'espèces insolubles (macrogels de polystyrène) est observée très rapidement (au bout de 2 heures). Seule la fraction soluble (majoritaire ou résiduelle) a été analysée par les différents outils de caractérisation.

La présence de fonctions azoture a été vérifiée par spectroscopie infrarouge (présence d'une bande à $\nu \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$) et par RMN (pic CH_2N_3 à $\delta \approx 3,3 \text{ ppm}$) (Figures II.10 et II.11, pour l'échantillon Et1.2). Le spectre RMN, Figure II.10, révèle une intégration du pic à $\delta = 3,3 \text{ ppm}$, inférieure à ce qui est attendu : 5,24 au lieu de 8. Cela peut s'expliquer par la taille des microgels : en effet la masse molaire moyenne $\bar{M}_w$ des microgels formés est comprise entre 9000g/mol et 35000g/mol. Ces valeurs sont données en fonction d'un

étalonnage par des PS standards linéaires. Or par leur compacité, les microgels formés passant par les porosités des colonnes de styragel, ils seront « vus » par le système comme des chaînes linéaires de vitesse de passage équivalente. La $\bar{M}_w$ donnée est donc sous estimée par rapport à la réalité. C'est pourquoi la valeur obtenue ainsi est une valeur apparente et non absolue. Par conséquent, il est possible que les fonctions terminales des chaînes d'objets de masse molaire moyenne supérieure à 35 000g/mol soient moins visibles par effet d'écran, provoquant une erreur importante de la valeur de l'intégration donnée par RMN ^1H .



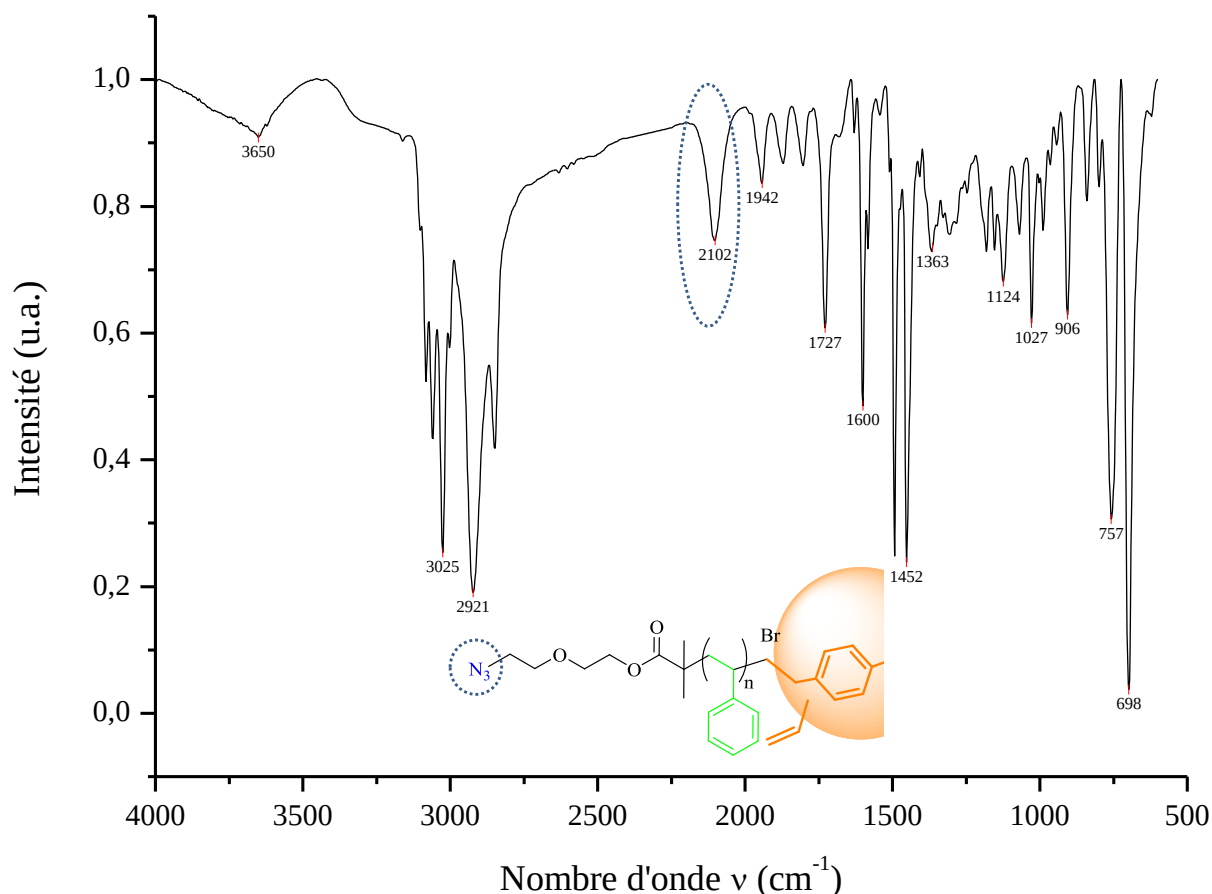


Figure II.11 : Spectre FTIR (échantillon dispersé dans une pastille de KBr) de Et1.2.

L'accroissement des masses molaires avec le temps de réaction est visible dans les différents chromatogrammes (Fig. II.12). En accord avec la littérature,^{18, 19} ceux-ci font apparaître trois zones caractéristiques :

- de la croissance des chaînes linéaires due à la réaction du macroamorceur avec les DVB conduisant à la formation du copolymère polystyrène-co-divinylbenzène (en rose),
- de la formation des étoiles en la réticulation intramoléculaire des doubles liaisons pendantes du DVB (en bleu),
- de la réticulation intermoléculaire étoile-étoile menant à la formation d'agrégats (en vert).

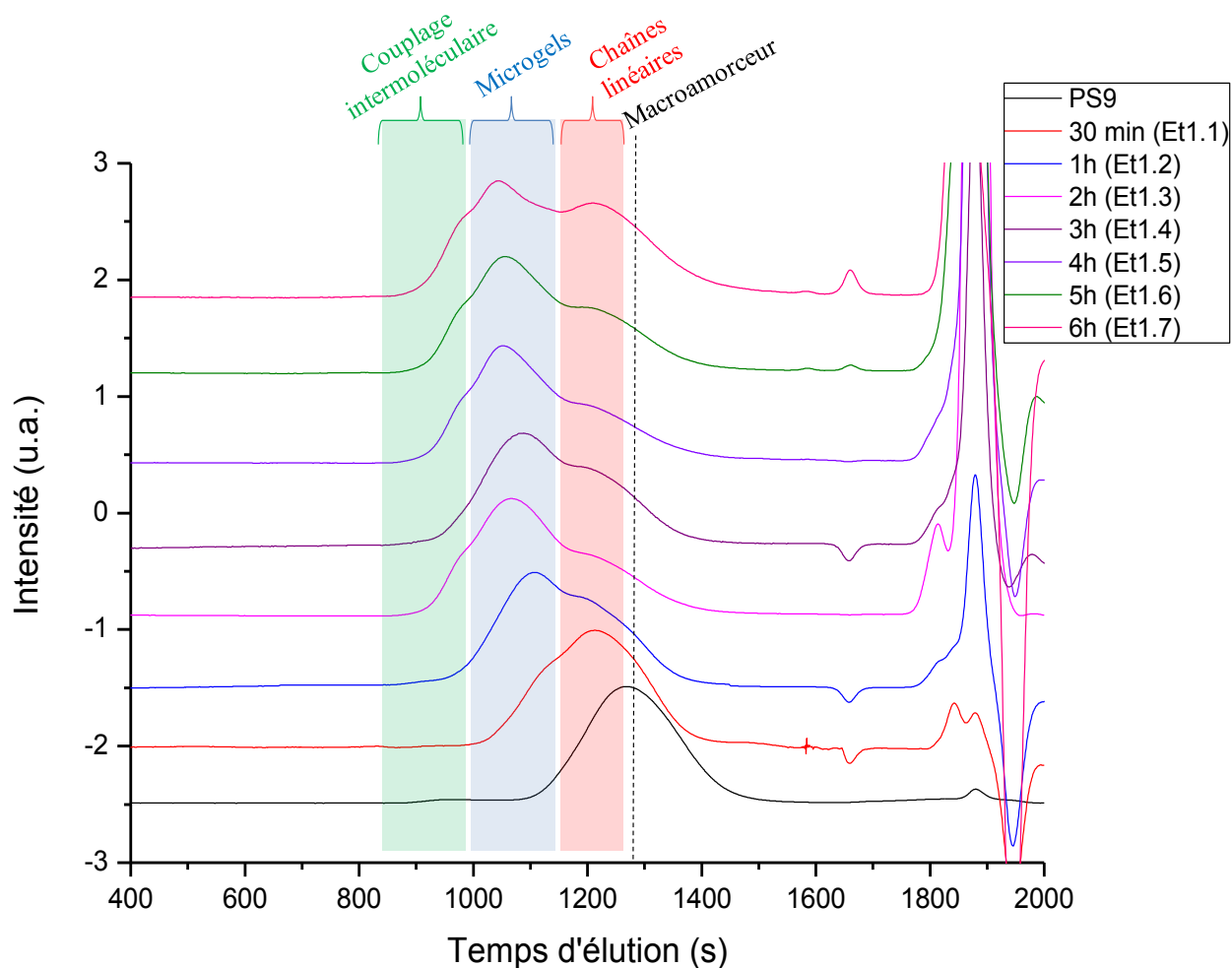


Figure II.12 : Chromatogrammes SEC du PS9 et des microgels Et1.1 à Et1.7. PS9+DVB de 30min à 6h de réaction, détection UV, éluant : THF. Conditions expérimentales : PS9/CuBr/PMDETA/DVB=1/1/1/7, [PS9]=0,06mol/L dans l'anisole à 110°C.

L'occurrence d'espèces insolubles à partir de 2h de réaction est due à la réaction des étoiles entre elles, procédé nommé réticulation intermoléculaire¹⁹ et représenté Schéma II.6.

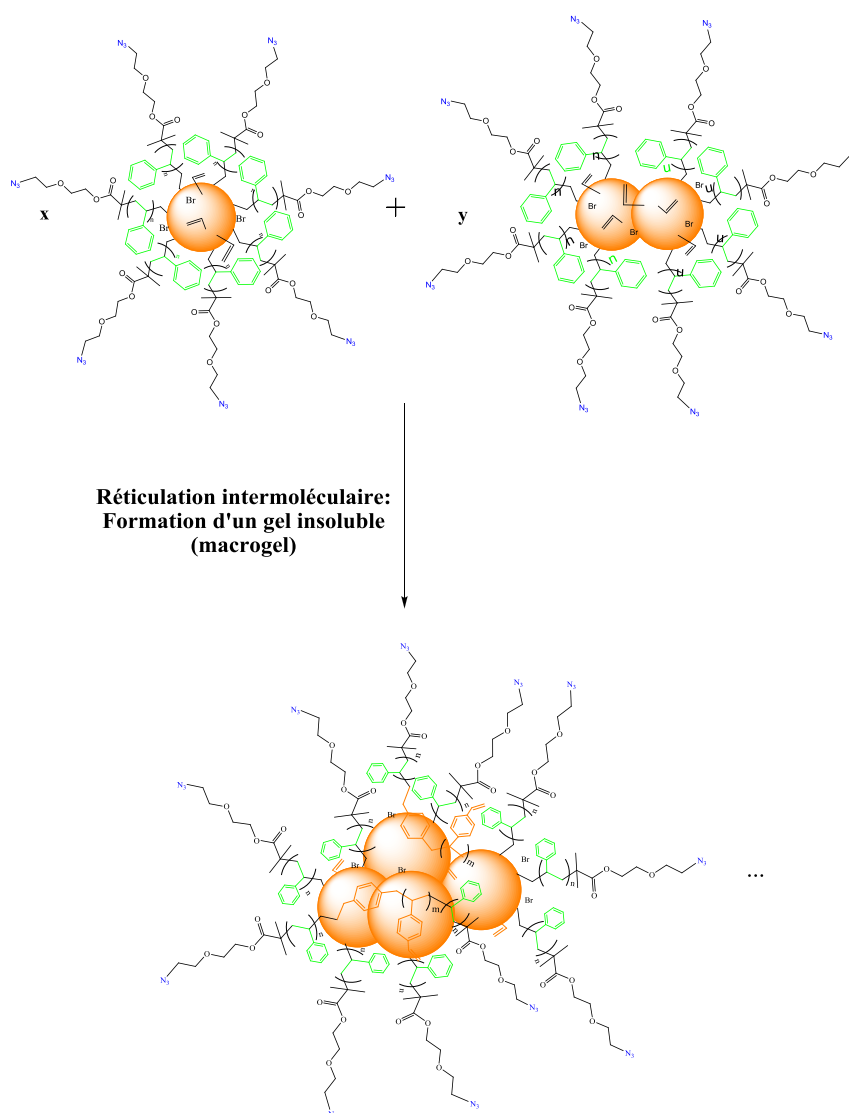


Schéma II.6 : Représentation schématique de la réaction intermoléculaire entre étoiles à cœur de microgel : $x = 1 ; \dots ; n$; $y = 1 ; \dots ; n$.

La superposition des spectres RMN des microgels est présentée ci-après (Fig. II.13). Elle montre l'apparition de pics à $\delta = 5,2$ ppm et à $\delta = 5,6$ ppm, attribués aux doubles liaisons caractéristiques du greffage de groupements DVB lors de la synthèse des étoiles, à partir d'une heure de réaction. Ce fait corrélé à l'augmentation des masses molaires visible sur les chromatogrammes (Fig. II.12) montre que seulement une partie des doubles liaisons DVB participe à la formation de microgels. Au bout de 4h (Et1.5) et de 5h (Et1.6) de réaction, la proportion de doubles liaisons pendantes est inférieure par rapport aux temps de réaction plus courts. Cela indique que les doubles liaisons pendantes du DVB ont réagi.

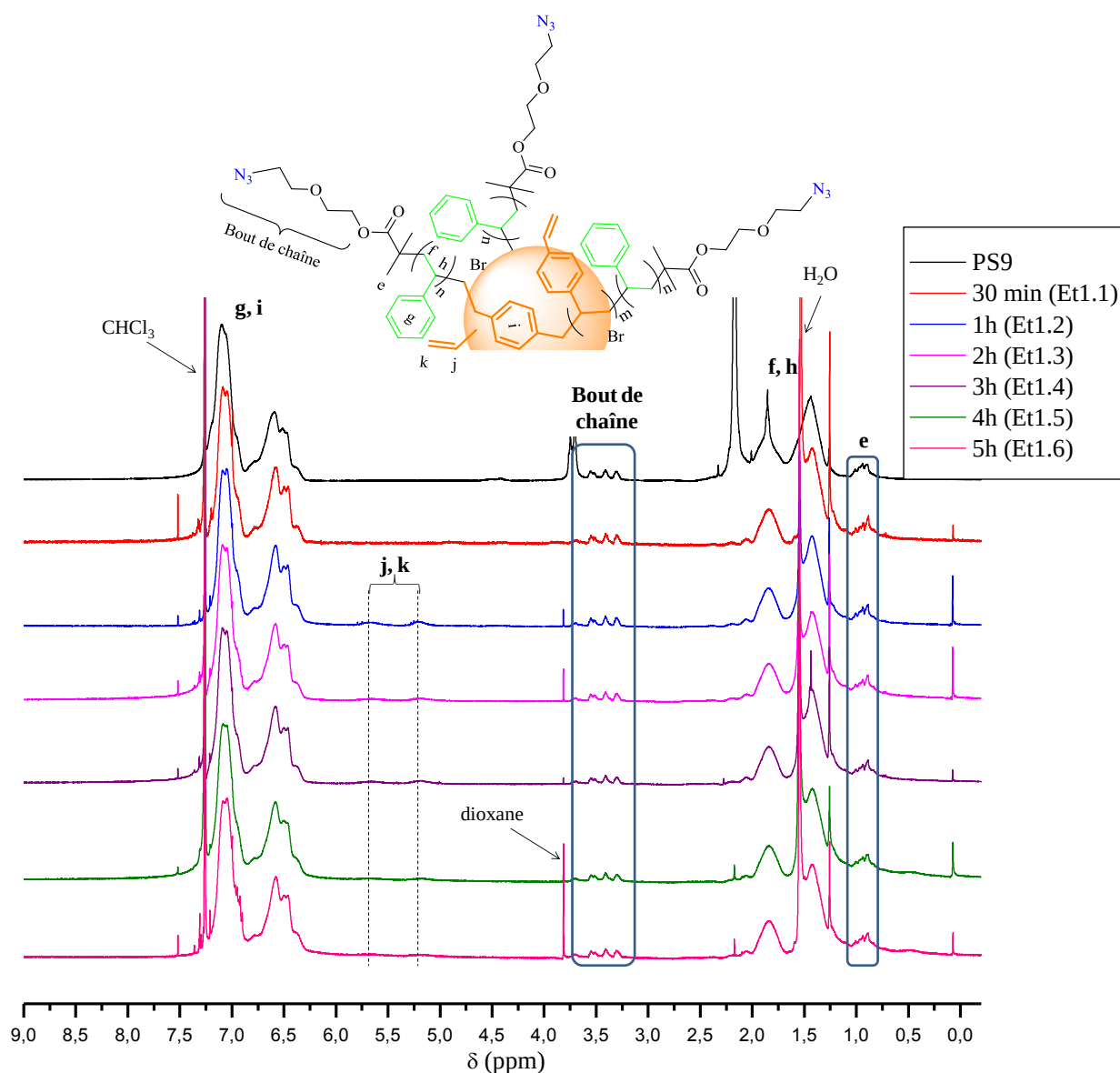


Figure II.13 : Superposition de spectres RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) des PS9 et microgels Et1.1 à Et1.6.

Les masses molaires moyennes absolues des microgels ont été déterminées par SEC couplée à la diffusion dynamique de la lumière.

II.3.b. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture : détermination du nombre de branches.

Les valeurs des masses molaires moyennes apparentes ($\bar{M}_{w SEC, app}$) obtenues par SEC sont de 6 fois inférieures à celles mesurées par SEC-DDL (Tableau II.4). Cela s'explique par la compacité des étoiles synthétisées, qui cheminent rapidement le long des colonnes de styragel. Ainsi, les valeurs données par SEC sont indicatives, mais sous-

estimées en raison de leur étalonnage par des polystyrènes linéaires. Une détermination plus exacte de leur masse molaire ($\bar{M}_w$) a été réalisée par SEC couplée à un détecteur de diffusion statique de la lumière (DDL). Il est possible ainsi de déterminer la masse molaire moyenne *en masse* des étoiles d'un échantillon contenant des chaînes PS résiduelles, ces dernières étant moins visibles en DDL, comme indiqué Figure II.14.

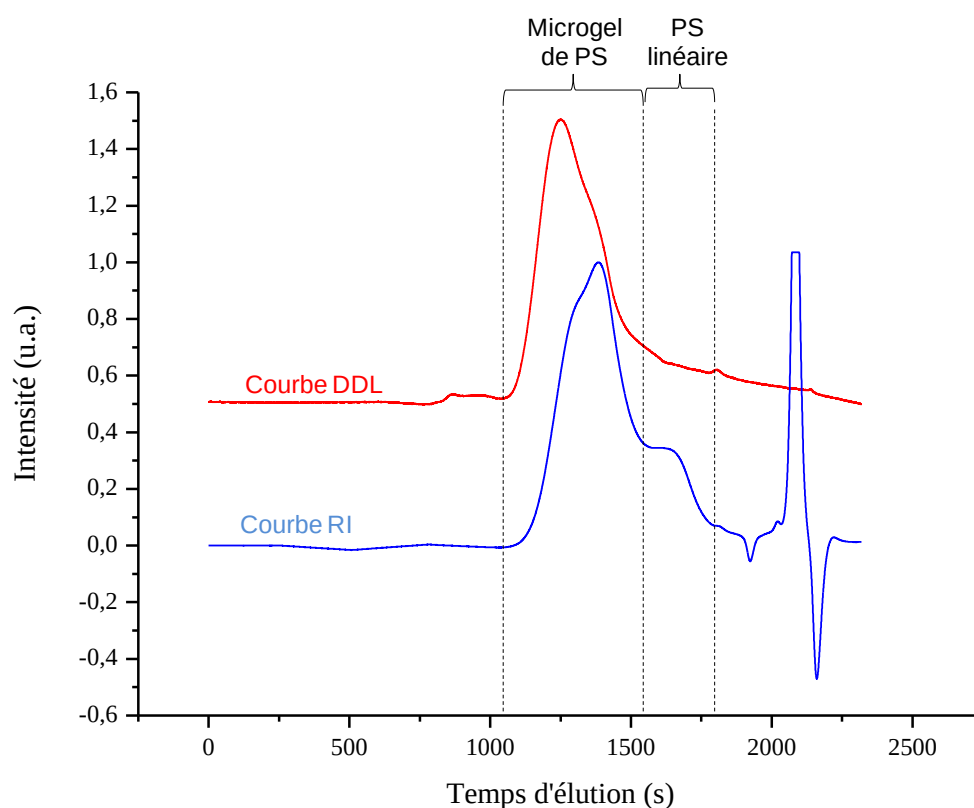


Figure II.14 : Chromatogrammes SEC multidétection RI-DDL d'un microgel après 1h de réaction : détection RI (en bleu) et détection DDL (en rouge).

Par cette technique on aboutit aux masses molaires moyennes absolues des étoiles. On peut ainsi remonter à une estimation du nombre de branches portées par ces étoiles $\bar{f}$ par un simple calcul : ²⁰

$$\bar{f} = F \times \left(\frac{\bar{M}_w \text{ étoile}}{\bar{M}_w \text{ branches}} \right)$$

avec $F = \text{Fraction massique des branches} = \frac{\text{masse}_{PS \text{ dans le milieu}}}{\text{masse totale du milieu}}$

La détermination de la masse molaire absolue des étoiles à cœur de microgel de PS et le nombre moyen de branches par étoile calculé montre que $\bar{f}$ est compris entre 12 et 58. Cette valeur ne représente qu'une moyenne par molécule car, de façon générale, les polymères en étoile synthétisés par la méthode du « nodule » ne contiennent pas un nombre de branches uniforme, mais une distribution statistique du nombre de branches.

La reproductibilité de ces synthèses s'est avérée difficile. En effet, dans le cas de synthèses réalisées à plus grande échelle (plus de 5 grammes) le phénomène de macrogélification a été observé dans des périodes de temps comprises entre 1h30 (3 prélèvements) et 7h30 (8 prélèvements). Ce phénomène est attribué à une possible interaction du groupement azoture avec le complexe catalytique CuBr /PMDETA. En effet, il est décrit dans la littérature que ce complexe catalytique est utilisé pour la cycloaddition de Huisgen catalysées par le cuivre (Cu(I)-Chimie « clic ») sur les groupements azoture.^{9, 21, 22} Il est donc possible que cette interaction azoture $\leftrightarrow$ CuBr/PMDETA ait déstabilisé le milieu réactionnel et conduit à des phénomènes de macrogélification aléatoires. Cette analyse sera confirmée à la partie III de ce chapitre.

II.3.c. Synthèse des étoiles à terminaisons azoture :détermination de la taille des objets.

La mesure du rayon hydrodynamique des étoiles formées a été réalisée dans le CH₂Cl₂ à plusieurs concentrations (10,0mg/mL ; 5,2mg/mL, 2,1mg/mL et 1,05mg/mL), avec un appareil granulomètre de type Zetasizer, à un angle de 90°. Les échantillons ont été filtrés successivement avec des filtres de téflon à 1μm et 0,45μm pour ôter les agrégats non dissous dans le milieu.

Et1.2 (1 heure de réaction) :
2,5 mg/mL CH_2Cl_2 , température ambiante, 90°

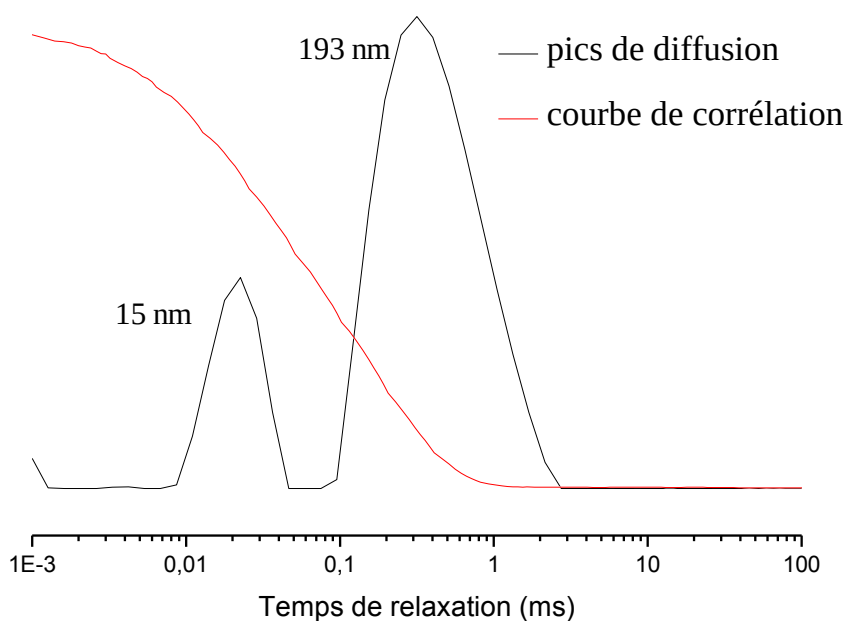


Figure II.15 : Pics de diffusion observés pour Et1.2 (1heure de réaction), à 2,5 mg/mL dans le dichlorométhane à température ambiante, à 90° .

La Figure II.15 représente le spectre en intensité diffusée de l'échantillon Et.1.2 (1 heure de réaction). L'analyse des échantillons révèle la présence de plusieurs populations. Les étoiles formées ont un rayon hydrodynamique R_H compris entre 15 et 30 nm dans le dichlorométhane.

La Figure II.16 représente les tailles des populations des échantillons en fonction de leur concentration dans le dichlorométhane. La population des objets de taille élevée (plusieurs centaines de nanomètres) évolue en fonction de la concentration. Plus leur concentration dans le dichlorométhane est faible, plus les tailles observées sont petites. Pour les objets de taille avoisinant les 10 nm à 30 nm, la dilution n'a pas d'effet visible sur la taille mesurée. On peut en déduire que les populations dont la taille est comprise entre 100 et 400nm sont dues à la formation d'agrégats dans le milieu, qui se dissolvent progressivement avec l'effet de la dilution.

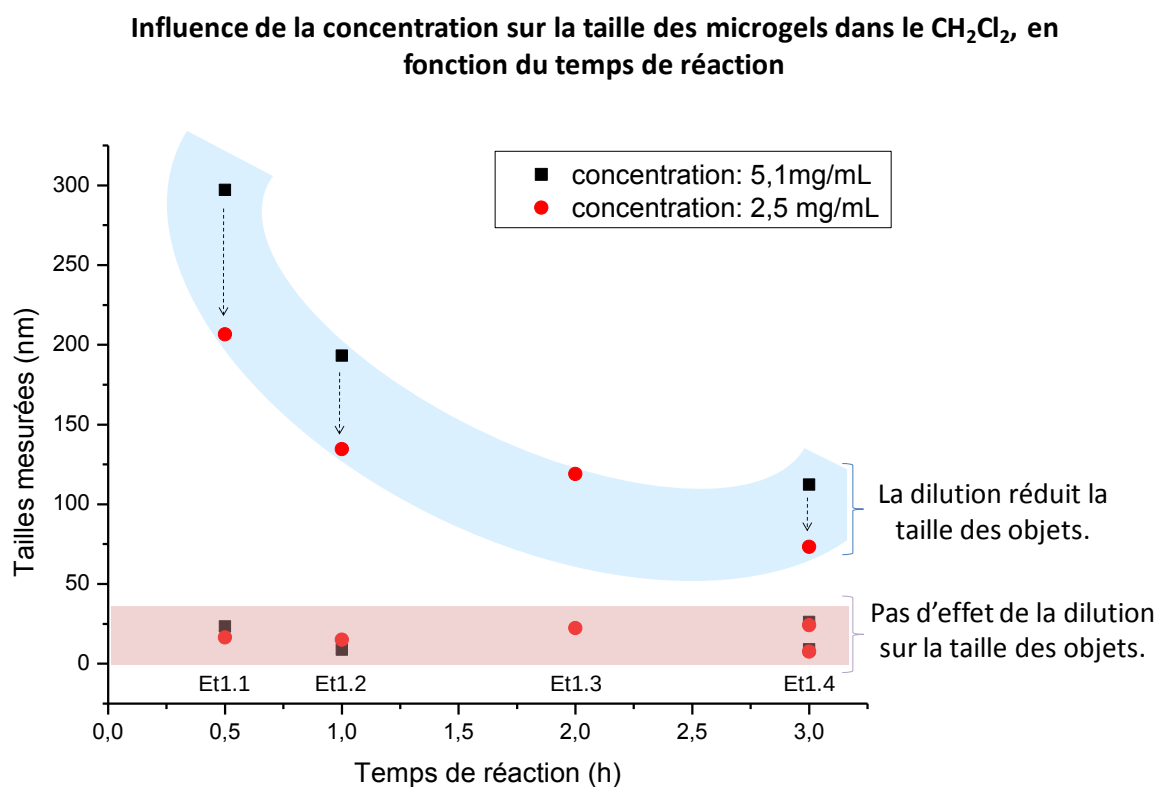


Figure II.16 : Evolution de la taille des microgels selon la concentration et le temps de réaction. Microgels dissous dans le dichlorométhane, filtrés sur PTFE $1\mu\text{m}$ puis PTFE $0,45\mu\text{m}$. Analyse DLS avec un granulomètre de type Zetasizer, à 90° .

Ainsi, chaque échantillon est composé des populations d'étoiles « libres » et d'étoiles interagissant les unes avec les autres (cf. Schéma II.7).

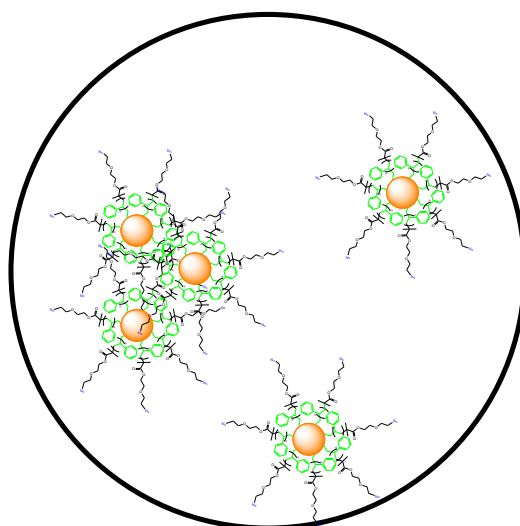


Schéma II.7 : Représentation schématique du contenu d'un échantillon formé à l'issue du couplage PS-DVB.

La polymétrie des échantillons est élevée et la détermination précise de la taille des populations non agrégées dans le milieu est délicate. Les étoiles solubilisées dans du dichlorométhane ont été déposées par spin-coating sur une surface en graphite à haute cristallinité (HOPG) et leur analyse s'est faite par microscopie à force atomique avec une pointe de 8nm en mode « tapping ». Les clichés réalisés sont données ci-dessous (Fig II.17)

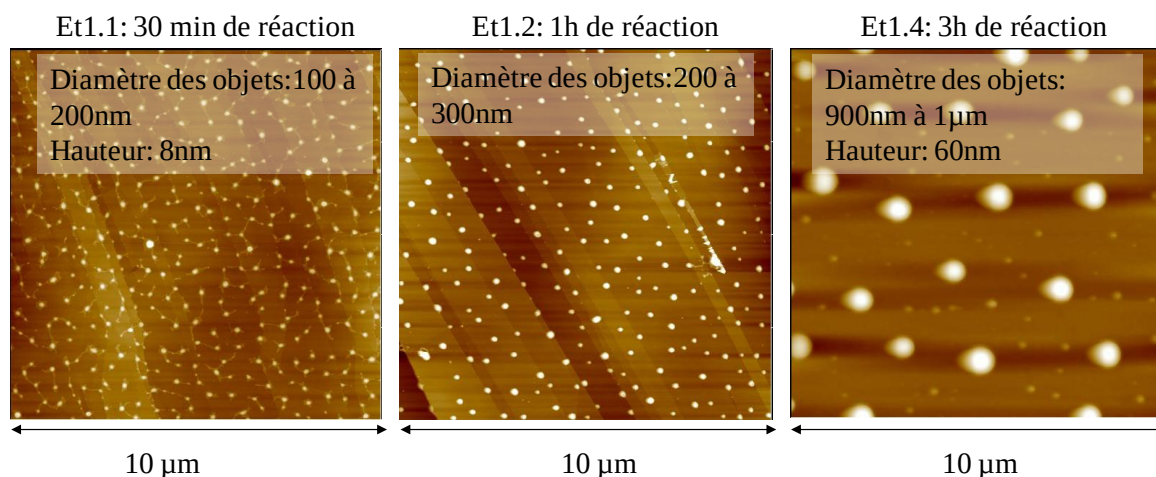


Figure II.17 : Clichés AFM en phase, réalisés sur les échantillons Et1.1 (30 min de réaction), Et1.2 (1H de réaction) et Et1.4 (3H de réaction), sur HOPG, mode tapping.

Ces différents clichés montrent l'évolution des tailles des microgels et des agrégats qui composent les échantillons analysés en diffusion dynamique de la lumière (DDL). Au bout de 30 minutes et d'une heure de réaction avec le DVB, la corrélation entre les tailles des agrégats observés en DDL et la taille des objets vus en microscopie AFM est assez bonne. Au bout de 3H de réaction, seuls les agrégats de 900nm environ sont nettement visibles. Ceux-ci n'ont pas été observés en DDL car les échantillons ont été filtrés, et les agrégats de taille supérieure à 450nm ont été ôtés de l'échantillon.

Ces microgels dispersables en solution organique ont servi de supports nanométriques pour le greffage de ferrocène (cf. partie IV de ce chapitre).

Pour tenter de limiter l'apparition des phénomènes de couplage inter-étoiles²³ (présence d'agrégats et de macrogels) et augmenter le nombre de branches par étoile

synthétisée, nous avons effectué les réactions de couplage PS-DVB dans un milieu plus dilué.

II.4. Synthèse des étoiles de PS en milieu plus dilué.

Les étoiles de polystyrène ont été synthétisées dans des conditions plus diluées que précédemment, avec le PS10 ($\overline{DP}_n=44$, $\overline{M}_n=4\,910\text{g/mol}$, $\overline{D}=1,30$, $\%Br_{\text{terminal (RMN)}}=82\%$). Ces synthèses ont été réalisées à des concentrations de $[PS10]=0,02\text{ mol/L}$ (au lieu de $0,06\text{ mol/L}$) en présence du système catalytique CuBr/PMDETA (1/1) et de divinylbenzène (DVB, agent difonctionnel réticulant) ; $r = [DVB]/[\text{macroamorceur}] = 7$. Comme précédemment, les microgels obtenus sont purifiés sur colonne d'alumine basique en éluant au THF, puis précipités dans le méthanol. Différentes polymérisations ont été réalisées et stoppées à des temps différents. Les résultats obtenus sont regroupés Tableau II.5.

Tableau II.5 : Synthèse des étoiles de poly(styrène) à terminaison azoture par la méthode du « nodule ». Conditions expérimentales : PS10/CuBr/PMDETA=1/1/1, dans l'anisole ($[PS10]=0,02\text{mol/L}$) à 110°C , $r = 7$, sous N_2 . $\overline{M}_{n\text{ SEC, (branches)}}$ =4 200g/mol^(a)

Essai	Temps de réaction	$\overline{M}_w\text{ SEC, app (étoiles)}^{(a)}$ (g/mol)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ (étoiles) SEC ^(a)	$\overline{M}_w$ (étoiles) SEC/DDL (g/mol) ^(b)	$\bar{f}^{(c)}$	Rendement (fraction soluble) η (%)	Commentaires
Et2.1	1h	11 400	1,4	17 200	2	64	-
Et2.2	2h	16 500	1,3	33 200	4	45	-
Et2.3	4h	34 600	1,8	33 900	5	51	-
Et2.4	6h	35 800	2,1	35 800	5	63	-
Et2.5	8h	42 600	1,9	46 900	6	59	-
Et2.6	11h	31 000	1,6	108 200	14	50	Macrogel formé

(a) Déterminée par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard) (détecteur RI); (b) Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ($dn/dc = 0,183\text{ mL/g}$) ; (c) $\bar{f}$ = nombre moyen de branches par étoile = fraction massique des branches $\times \overline{M}_w$ (étoile) / $\overline{M}_w$ (branche).

La synthèse des étoiles en milieu dilué conduit à la formation de gels insolubles au bout de 11 heures de réaction. Comparativement, pour une concentration en macroamorceur

plus élevée (partie précédente : 0,06mol/L) ces derniers apparaissent au bout de 2 heures de réaction.

La superposition des chromatogrammes (Figure II.18) montre un accroissement des masses molaires. A partir de 8 heures de réaction, un épaulement aux masses molaires élevées apparaît, preuve d'une proportion élevée de réactions inter-étoiles. Cette zone était visible dès 4 heures de réaction dans les conditions de concentration de $[PS]=0,06\text{mol/L}$ (Fig. II.20). Comme attendu, la dilution a donc pour effet de ralentir la cinétique du couplage inter-étoiles et donc de ralentir les phénomènes de macrogélification.

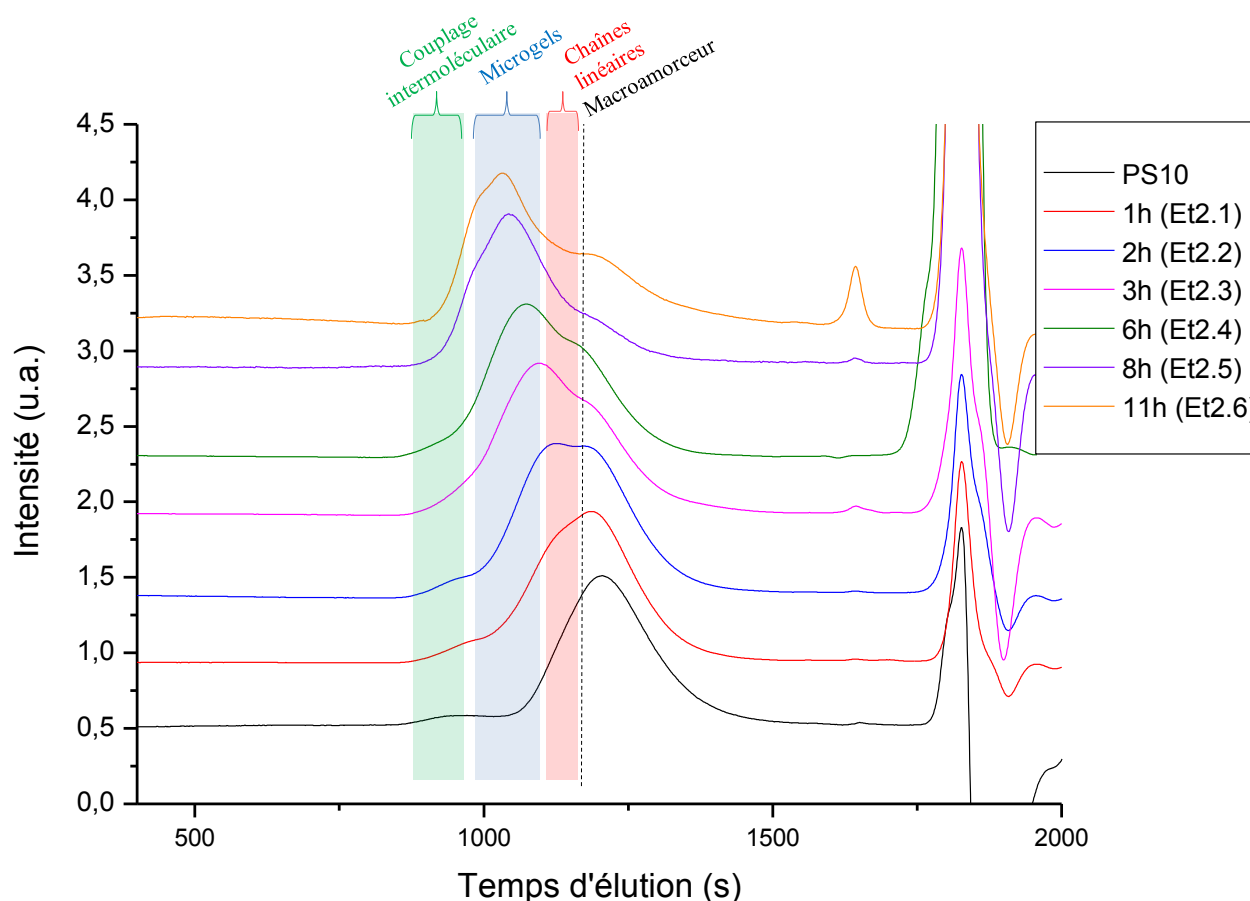


Figure II.18 : Chromatogrammes SEC du PS10 et des microgels Et2.1 à Et2.6, à savoir le PS10+1h à 11h de réaction avec le DVB, détection RI. Conditions expérimentales : macroamorceur/CuBr/PMDETA/DVB=1/1/1/7, $[PS10]=0,02\text{mol/L}$ dans l'anisole à 110°C .

L'analyse RMN (Fig. II.19) renseigne sur la proportion de DVB présente dans les microgels formés. En effet, la comparaison des spectres RMN des Et2.1 (1 heure de réaction) et Et2.5 (8 heures de réaction) (spectres normalisés) montre que les pics caractéristiques des doubles liaisons pendantes des groupements DVB s'élargissent. Ce phénomène montre que dans ces conditions de synthèse, la réticulation intramoléculaire (formant le cœur de l'étoile) est minoritaire par rapport à la copolymérisation DVB-PS (d'où l'élargissement des pics à $5\text{ ppm} < \delta < 6\text{ ppm}$). Ce qui explique qu'en milieu dilué à 0,02 mol/L des étoiles comprenant seulement 2 à 14 branches sont formées. L'analyse par DDL montre qu'elles présentent un rayon hydrodynamique de 7 nm (1 heure de réaction) à 10 nm (8 heures de réaction) (sans formation de macrogel).

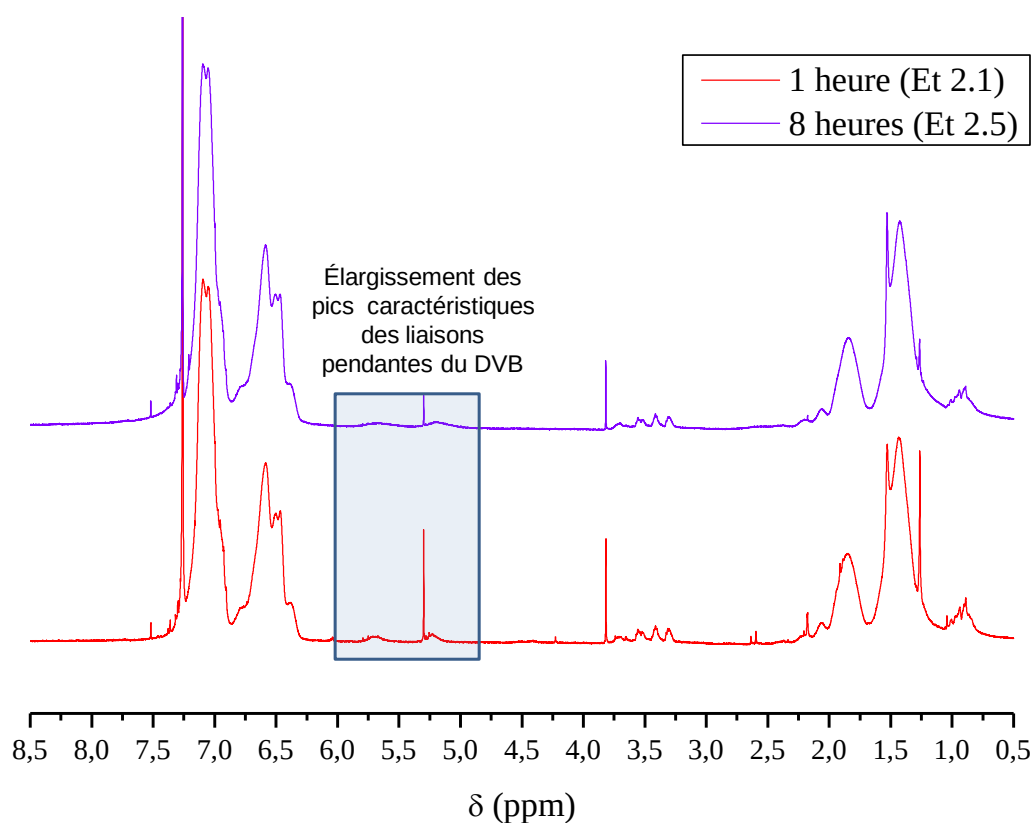


Figure II.19 : Superposition des spectres RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) des microgels Et2.1 (1 heure de réaction) à Et2.5 (8 heures de réaction). RMN réalisées dans le CDCl_3 , à température ambiante.

La synthèse des étoiles en milieu plus dilué, bien que permettant d'éviter les phénomènes de macrogélification, n'est pas très avantageuse dans la mesure où on cherche à obtenir des étoiles à nombre de branches élevées. Dans l'objectif d'optimiser la synthèse de microgels, d'autres paramètres ont été testés, tels : le rapport $r = \frac{[DVB]}{[macroamorceur]}$ ou l'utilisation du comonomère styrène lors de la polymérisation du DVB à partir du macroamorceur à terminaison azoture.

II.5. Variation de la composition du milieu réactionnel lors de la synthèse de microgels (facteur r ou présence de styrène).

Afin de limiter la formation de macrogels lors de la synthèse des étoiles à cœur microgel, nous avons testé l'effet de la diminution du rapport r et l'ajout de 10% de styrène dans le milieu réactionnel. En effet, les travaux sur la synthèse de microgels par la méthode du nodule montrent que le rapport r a un effet important sur l'apparition de gel insoluble.^{24, 25} Par ailleurs, l'ajout de monomère lors de la synthèse des étoiles crée un copolymère constitué du macroamorceur, de l'agent réticulant (DVB) et du monomère (styrénique dans notre étude). Ce dernier a pour effet d'« aérer » le cœur microgel de l'étoile, ce qui peut limiter la formation de macrogel (cf. Schéma II.8).¹⁶

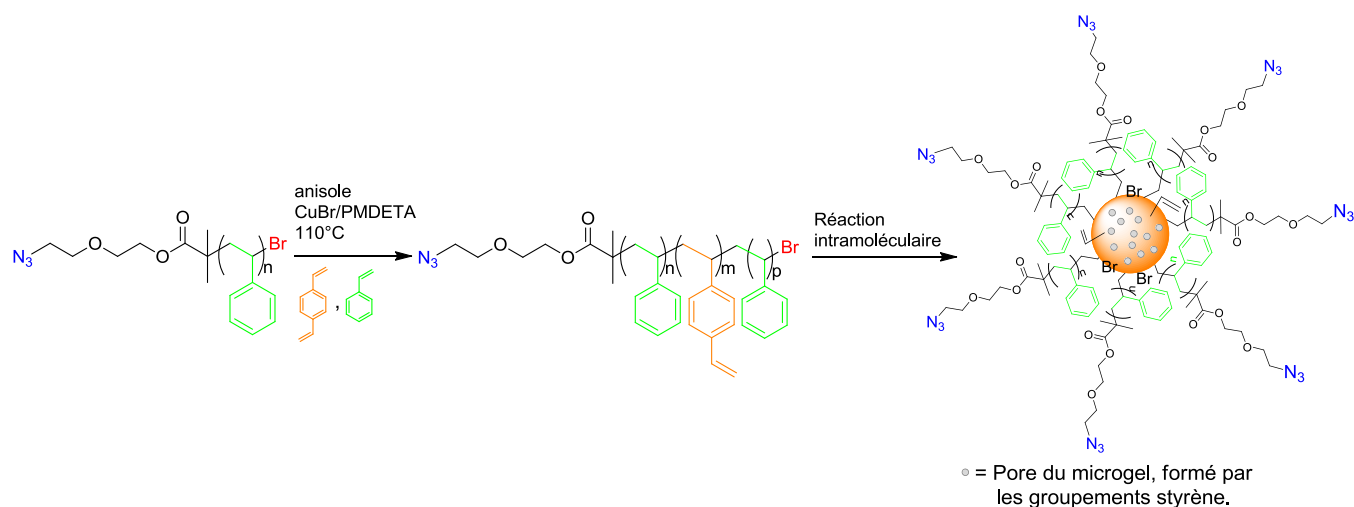


Schéma II.8 : Principe de la synthèse d'étoiles à cœur microgel par réaction du macroamorceur PS10 avec un mélange DVB + styrène.

Les travaux ont été réalisés à partir du macroamorceur PS10, de concentration [PS10]=0,06 mol/L, dans l'anisole, en présence du système catalytique CuBr/PMDETA (1/1) et de DVB. Comme précédemment, les polymères obtenus ont été purifiés sur colonne d'alumine basique en éluant au THF, puis précipités dans le méthanol. Plusieurs polymérisations ont été réalisées et arrêtées à des temps différents. Les résultats obtenus sont regroupés Tableau II.6.

Tableau II.6 : Synthèse des étoiles de poly(styrène) à terminaison azoture par la méthode du « nodule ». Conditions expérimentales : PS10/CuBr/PMDETA=1/1/1, dans l'anisole ([PS10]=0,06mol/L) à 110°C, r variable, sous N₂. $\bar{M}_{n,SEC,(branches)}=4\ 200\text{g/mol}^{(a)}$

Essai	Temps de réaction	r	Styrène %	$\bar{M}_w$ SEC, app (étoiles) ^(a) (g/mol)	$\bar{D}$ (étoiles) SEC ^(a)	$\bar{M}_w$ (étoiles) SEC/DDDL (g/mol) ^(b)	$\bar{f}^{(c)}$	Rendement (fraction soluble) η (%)	Commentaires
Et3.1	30 min	5	-	6 000	1,3	21 100	4	61	
Et3.2	1H	5	-	31 400	1,6	59 200	11	45	
Et3.3	2H	5	-	27 000	2,9	105 600	20	47	
Et3.4	4H	5	-	-	-	-	-	-	Ensemble de l'échantillon gélifié
Et4.1	4H	7	10	60 000	3,7	100 200	19	20	Macrogel formé

(a) Déterminée par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard) (détecteur RI); (b) Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ($dn/dc = 0,183\text{ mL/g}$); (c) $\bar{f}$ = nombre moyen de branches par étoile = fraction massique des branches $\times \bar{M}_w$ (étoile) / $\bar{M}_w$ (branche).

Comme indiqué Tableau II.6, la réduction du rapport $r = \frac{[DVB]}{[macroamorceur]}$ à 5 ne permet pas de réduire de façon notable les phénomènes de macrogélification. En effet, après 4 heures de réaction, l'ensemble de l'échantillon Et 3.4 a formé un gel insoluble.

L'ajout de 10% de styrène dans le milieu a pour effet d'augmenter la taille des cœurs des étoiles. En effet, comme indiqué Tableau II.7, les rapports de réactivité $r_1 < 1$ et $r_2 < 1$:²⁶ les réactions du DVB sur le styrène et du styrène sur le DVB sont favorisées par rapport aux réactions DVB sur DVB et styrène sur styrène.

Tableau II.7 : Rapports de réactivité r_1 et r_2 du *p*-DVB (M_1) et du styrène (M_2).²⁶

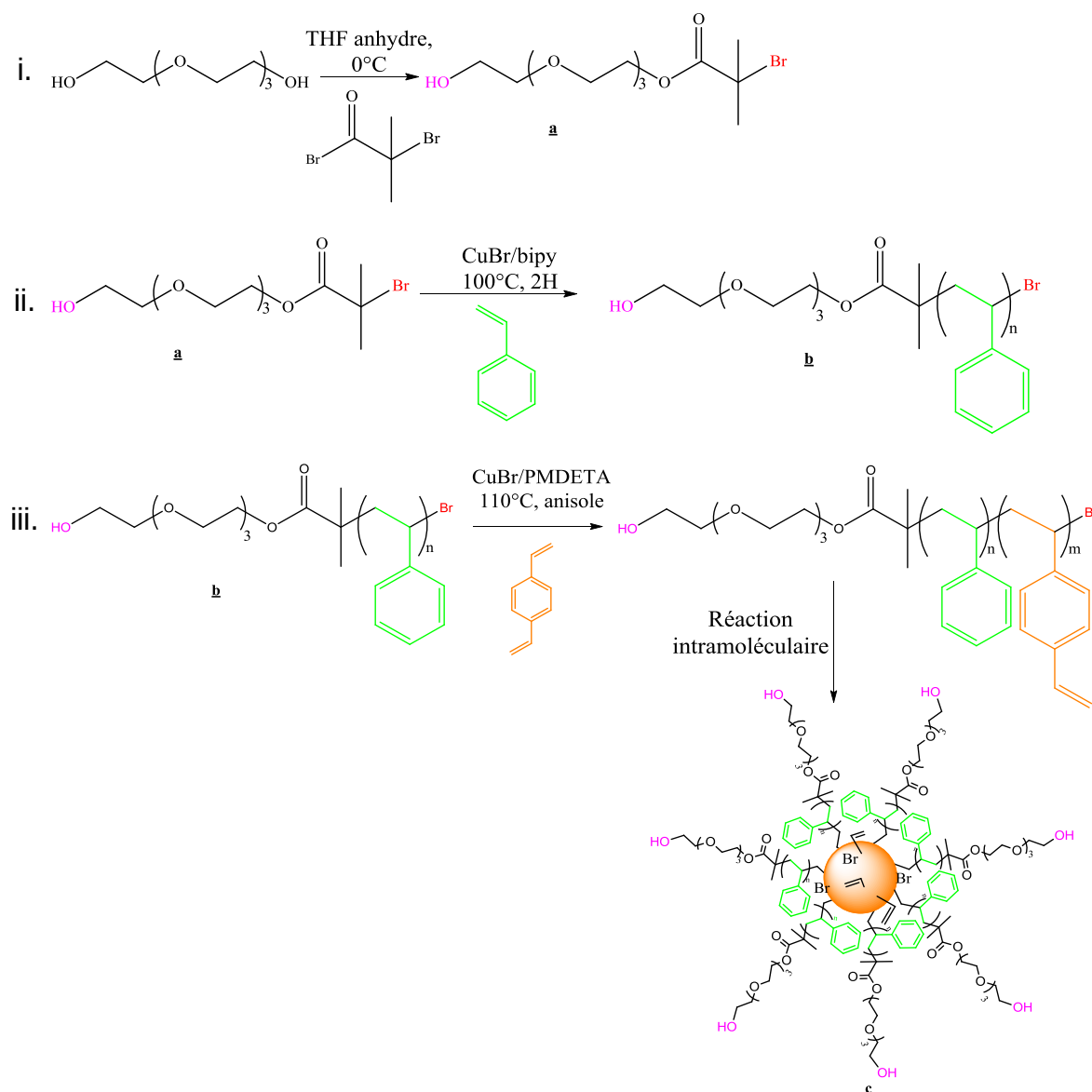
	M ₂ : styrène	
	r_1	r_2
M ₁ : <i>p</i> -DVB	0,50	0,14

Par l'ajout de styrène on favorise donc l'introduction de styrène entre deux groupements DVB, et donc la formation d'un cœur moins densément réticulé. Ce procédé permet d'augmenter la flexibilité du cœur microgel, d'aérer sa structure et donc d'augmenter la conversion en étoiles, en limitant la gêne stérique occasionnée par un cœur dense. L'addition de styrène dans le milieu permet de réduire la formation de macrogel. Les étoiles ainsi formées ont un nombre de branches moyen inférieur à celles obtenues en milieu concentré (0,06mol/L) et supérieur à celui obtenu en milieu plus dilué (0,02mol/L), à savoir : $\bar{f}_{Et2.3}=5 < \bar{f}_{Et4.1}=19 < \bar{f}_{Et1.5}=42$. L'accroissement de la dispersité observée est expliqué par la formation de microgels hétérogènes due à la présence de styrène dans le milieu.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la formation de macrogel n'a jamais pu être complètement évitée. L'utilisation d'un intermédiaire difonctionnel α -Br, ω -N₃ semble induire des interactions provoquant des réactions intermoléculaires de couplage étoile-étoile conduisant à la macrogélification. Des phénomènes similaires ont été décrits par l'équipe de Sawamoto lors de l'étape de synthèse d'étoiles, la formation de gel insoluble a été observée et attribuée à un échange ligand-fonction terminale.³ Il est également important de noter que les polymères en étoile porteurs de fonctions amide et hydroxyle interagissent sélectivement avec des composés protiques comme l'acide benzoïque, la benzylamine et l'alcool benzylique par liaisons H. Bouilhac et *al.* ont présenté des travaux pour lesquels la synthèse de microgels de polystyrène à terminaisons hydroxyle par la méthode du « nodule » n'a pas soulevé de problème majeur.²⁷ Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour synthétiser des microgels à terminaison hydroxyle et vérifier la validité de l'hypothèse d'un effet du groupement terminal sur les réactions secondaires observées.

III. Synthèse de microgels à terminaison hydroxyle.

La synthèse de poly(styrène)s hétérotélechéliques α -OH, ω -Br a été réalisée en utilisant un protocole similaire à celui décrit au paragraphe précédent. La synthèse du ω -bromoisobutyrate de tetraoxyde d'éthylène (noté **a**) s'est effectuée par réaction du PEG₄ (à $\bar{M}_n=200$ g/mol) avec le bromure d'isobutyryle. Puis, la réaction de **a** avec le styrène en présence de CuBr/bipy (1/2), à 100°C a conduit au polystyrène α -OH, ω -Br hétérotélechélique (**b**) capable de réamorcer la polymérisation du DVB par ATRP (cf. Schéma bilan II.9).



II.9 : Schéma bilan global des étapes de synthèse des polymères ramifiés (étoiles) à terminaison hydroxyle.

III.1. Synthèse de l'amorceur α -OH, ω -Br hétéro di-fonctionnel.

L'amorceur **a** a été préparé par greffage du PEG₄ sur le bromure d'isobutyrate dans le THF. Après purification par distillation sous pression réduite, le 2-bromoisobutyrate de tétraéthylèneglycol (**a**) a été obtenu avec un rendement de 86%. Le spectre RMN (¹H, CDCl₃, 400MHz) est présenté ci-après (Figure II.20).

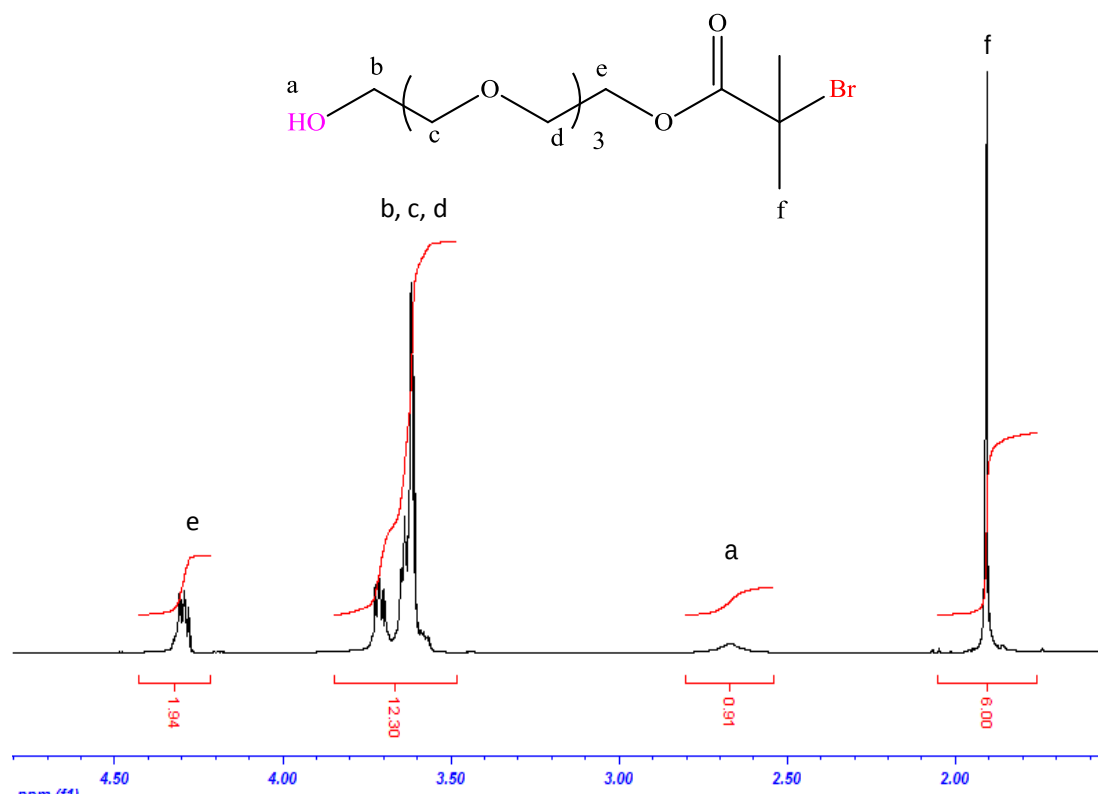


Figure II.20 : Spectre RMN (¹H, CDCl₃, 400MHz) de l'amorceur **a**.

Le 2-bromoisobutyrate de tétraéthylèneglycol a ensuite été utilisé pour amorcer la polymérisation par ATRP du styrène.

III.2. Synthèse par ATRP des chaînes poly(styrènes) α -OH, ω -Br hétéro-difonctionnelles et leur couplage avec le DVB.

La synthèse des PS linéaires α -OH, ω -Br hétérodifonctionnels s'est effectuée en masse, à 100°C, pendant deux heures en présence du complexe catalytique CuBr/Bipy (1/2), pour se trouver dans des conditions similaires à la synthèse des PS9 et PS10. Après

purification sur colonne d'alumine basique (éluant THF), et précipitation dans le méthanol, l'analyse du poly(styrène) α -OH, ω -Br hétérodifonctionnel (PSOH, **b**) a été faite. Le macroamorceur de PS-OH obtenu présente une masse molaire moyenne de $\bar{M}_n(PSOH) = 3\,900$ g/mol, pour un $\bar{DP}_n^{\text{exp(RMN)}}=27$; et une dispersité de $\bar{D}_{PSOH}=1,2$ ($< \bar{D}_{PSN3}=1,3$). Ces résultats semblent indiquer meilleur contrôle de la polymérisation (chromatogramme Figure II.21). Enfin, la teneur en fonctions brome terminales, à hauteur de 75% est tout à fait en accord avec ce qui est observé dans la littérature.²⁸ Le spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) du PSOH est donné Figure II.22.

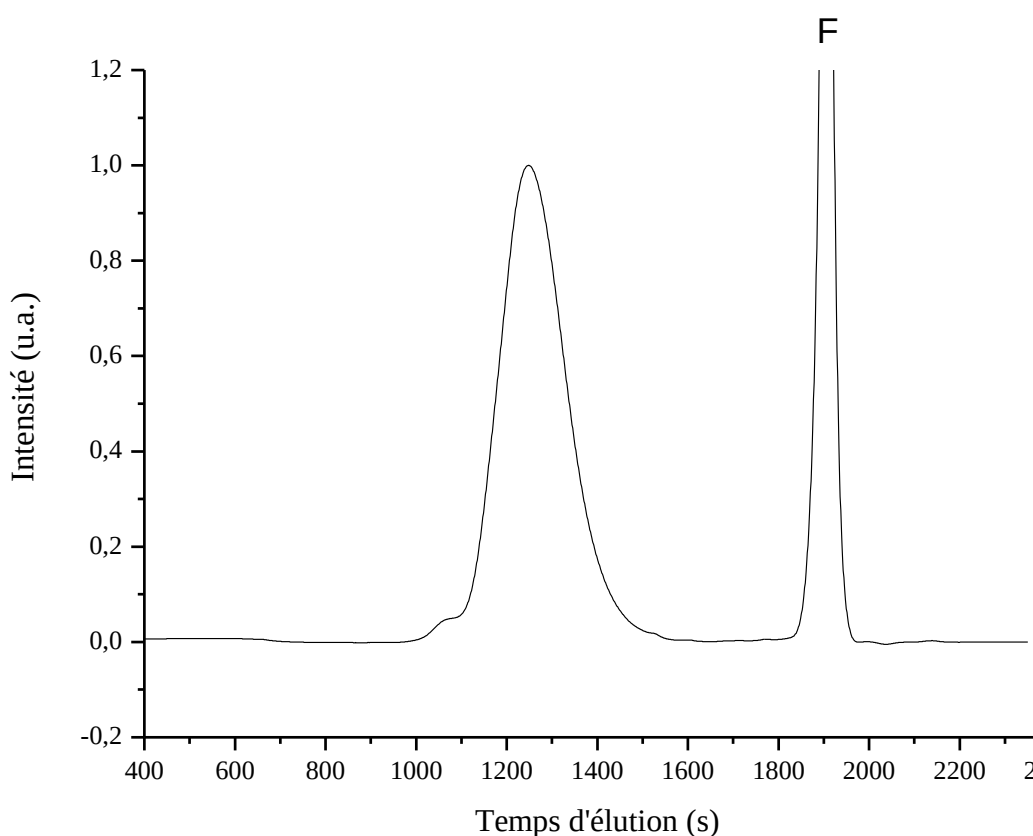


Figure II.21 : Chromatogramme d'exclusion stérique du PSOH, détection RI. F : marqueur de débit.

Le chromatogramme SEC des PSOH montre un petit épaulement aux masses molaires élevées, dû à des réactions de couplage. La RMN montre un élargissement des pics des groupements terminaux du polymère. Les pics relatifs aux bouts de chaîne forment

un massif moins bien défini que pour l'amorceur seul, avec le déplacement du pic $\delta(\text{CH}_2\text{OH}, \text{amorceur}) \approx 4,5\text{ppm}$ à $\delta(\text{CH}_2\text{OH}, \text{PSOH}) \approx 3,9\text{ppm}$.

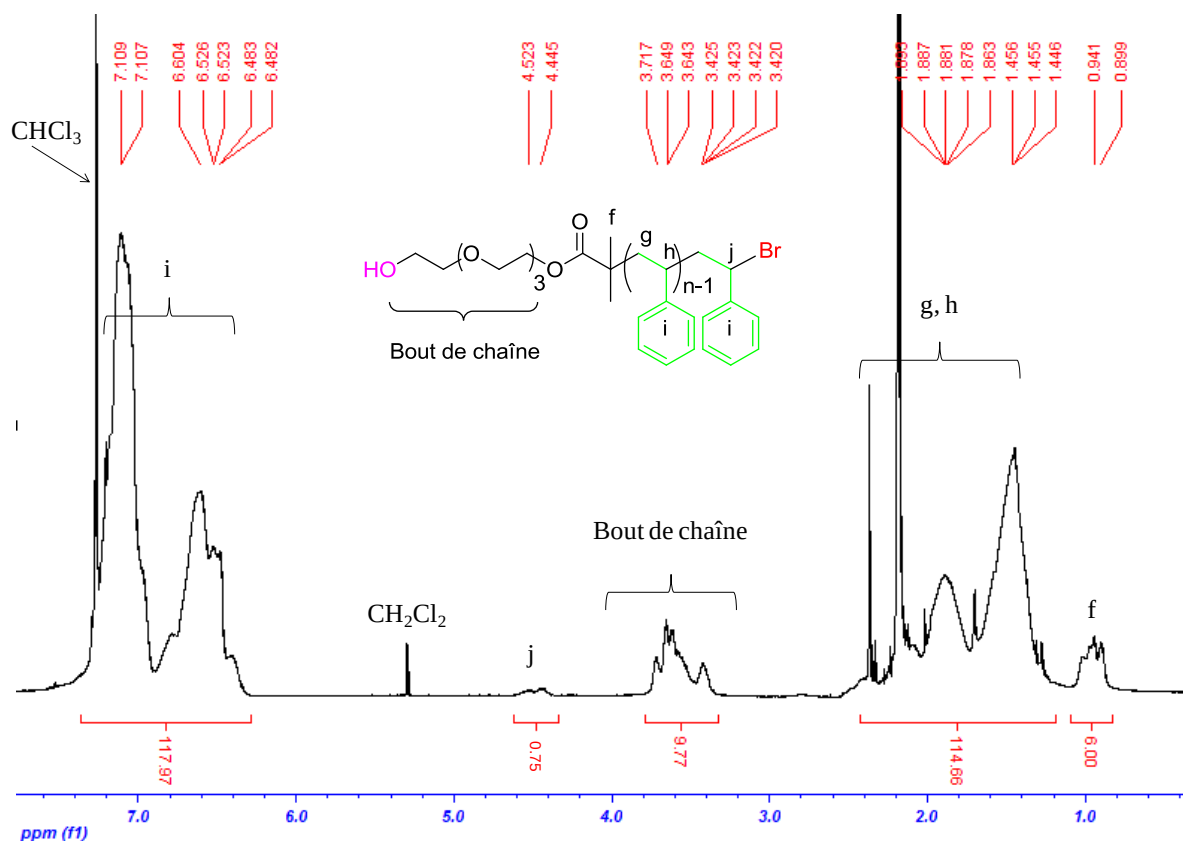


Figure II.22 : Spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) du PSOH (b).

La synthèse des étoiles à terminaison hydroxyle a été réalisée par réaction des PSOH avec le DVB. Cette synthèse a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que pour la famille d'étoiles Et1 : PSOH/CuBr/PMDETA=1/1/1, dans l'anisole ($[\text{PSOH}] = 0,06\text{mol/L}$) à 110°C , $r=7$ sous N_2 . Les résultats obtenus sont rassemblés Tableau II.8. Ces synthèses ont été réalisées en parallèle et arrêtées à des temps différents. La formation de gel insoluble n'a pas été observée pour des temps de réaction allant jusqu'à 7h30. Dans les mêmes conditions expérimentales, celle-ci intervient à partir de 2 heures de réaction pour la formation d'étoiles de poly(styrène) à terminaison azoture. La vitesse de formation de gel insoluble est donc plus faible que lors de la mise en œuvre de la réaction des PS9 ou PS10 avec le DVB. Le rendement de synthèse au bout de 7h30 est donc élevé puisqu'il n'y a pas de formation de gel insoluble. La dispersité des étoiles à terminaison OH

atteint 2,2 au bout de 7h30 : celle-ci est plus faible que celle observée pour les étoiles à terminaison azoture (2,9 au bout de 6 heures de réaction, avec formation de macrogel, cf. partie précédente). Cela montre que le couplage PSOH-DVB se fait avec un meilleur contrôle.

Tableau II.8 : Synthèse des étoiles de poly(styrène) fonctionnalisées OH par la méthode du « nodule ». Conditions expérimentales : PSOH/CuBr/PMDETA=1/1/1, dans l'anisole ([PSOH] = 0,06mol/L) à 110°C, r=7 sous N₂. $\bar{M}_n$ SEC,(branches)=3 900g/mol^(a)

Essai	Temps de réaction	$\bar{M}_w$ SEC, app (étoiles) ^(a) (g/mol)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ (étoiles) SEC ^(a)	$\bar{M}_w$ (étoiles) SEC/DDL (g/mol) ^(b)	$\bar{f}$ (c)	Rendement (fraction soluble) η (%)	Commentaires
Et5.1	1h	5 200	1,4	7 500	2	70	-
Et5.2	2h	5 200	1,6	8 700	2	72	-
Et5.3	4h	10 600	1,9	16 800	3	67	-
Et5.4	7h30	236 800	2,2	331 500	52	79	-

(a) Déterminée par SEC (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standard) (détecteur RI); (b) Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ($dn/dc = 0,183$ mL/g) ; (c) $\bar{f}$ = nombre moyen de branches par étoile = fraction massique des branches $\times \bar{M}_w$ (étoile) / $\bar{M}_w$ (branche).

La superposition des spectres RMN (¹H, CDCl₃, 400MHz) est présentée Figure II.23.

L'apparition de pics à $\delta \approx 5,2$ ppm et à $\delta \approx 5,7$ ppm, relatifs aux liaisons vinyliques pendantes du DVB, en même temps que la disparition du pic à $\delta(CHBr) \approx 4,5$ ppm, lors de la réaction PSOH-DVB, montre l'occurrence de la copolymérisation entre ces deux réactifs. Leur élargissement aux temps de réaction plus longs et la perte de définition du massif caractéristique des bouts de chaîne des PSOH vers $\delta \approx 3,5$ ppm montre l'augmentation de la masse molaire moyenne des systèmes analysés, et donc, l'augmentation du nombre de branches des étoiles. L'analyse par SEC/DDL corréle cette observation en faisant état, au bout de 7h30 de réaction avec le DVB, de systèmes présentant une masse molaire moyenne de $\bar{M}_w(MALLS) = 31\,500$ g/mol, et donc constitués de $\bar{f} = 57$ branches. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour la synthèse de microgels à terminaison azoture, toutes choses égales par ailleurs.

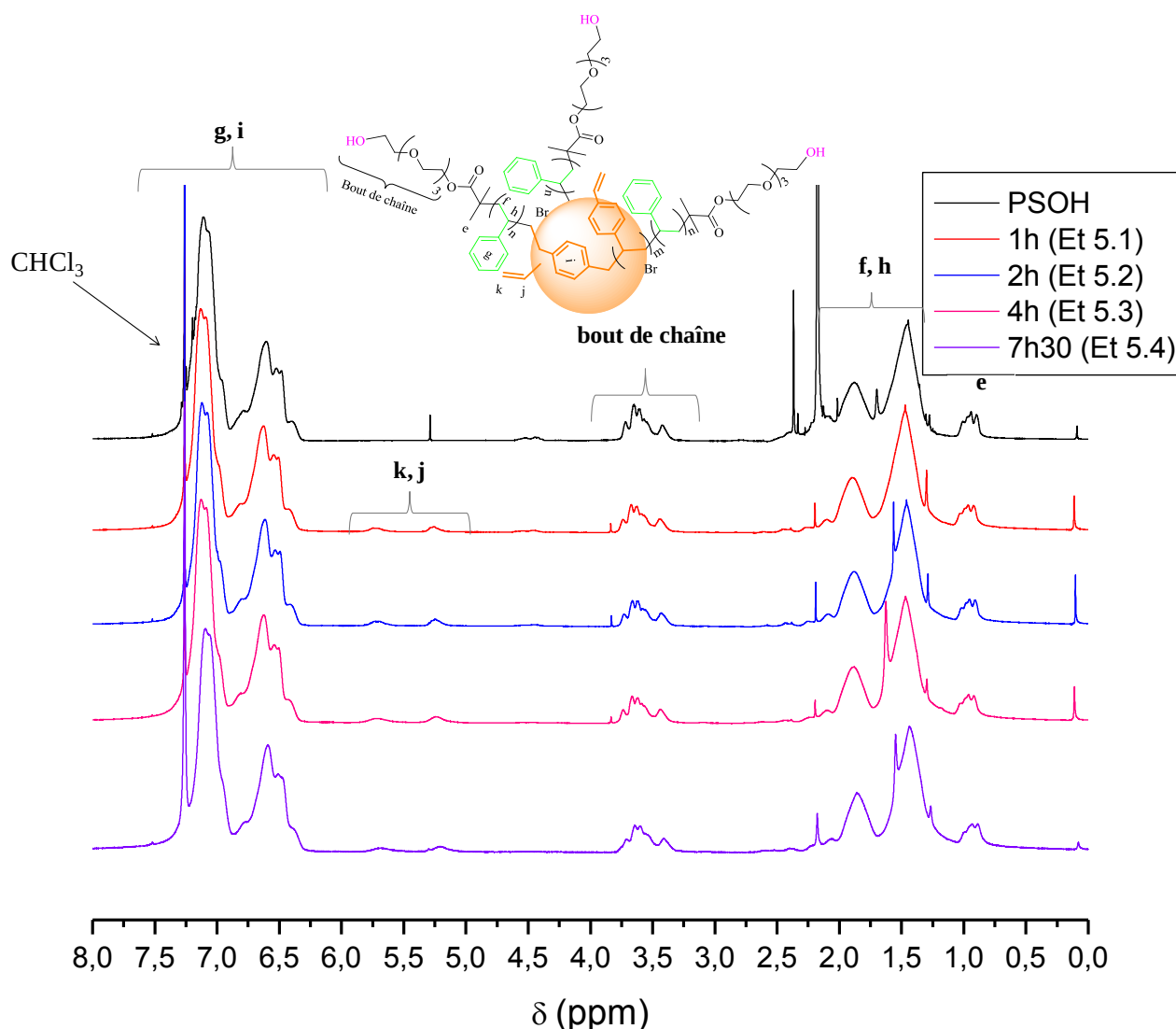


Figure II.23 : Superposition des spectres RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) des PSOH, ET5.1 à Et5.4.

Le rôle de la fonction terminale du macroamorceur dans la synthèse de microgels par réaction avec le DVB a fait l'objet d'études, notamment pour la synthèse d'étoiles à terminaison hydroxyle ou méthoxy par Bouilhac et *al.*²⁷ et par Baek et *al.*²⁹ Ceux-ci ont rapporté une variation de la dispersité des microgels ainsi que du nombre moyen de branches portées par ces derniers selon la fonction terminale portée par le macroamorceur. Une modification de la cinétique de couplage a également été rapportée, impliquant une variation de la vitesse de formation de gels insolubles. Dans l'étude menée ici, les caractéristiques des PS- N_3 synthétisés (PS9 et PS10) diffèrent de celles des PSOH obtenus dans les mêmes conditions expérimentales. Les PS- N_3 présentent une dispersité plus grande et la synthèse des microgels est délicate, peu reproductible et entraîne rapidement la

formation de macrogels. Ces observations peuvent s'expliquer par l'existence dans la littérature de fonctionnalisations par cycloaddition de Huisgen engageant le même système catalytique que celui employé pour les polymérisations par ATRP dans notre étude.^{9, 22, 30} Ces faits, révélateurs de l'influence du groupement fonctionnel terminal sur la synthèse de microgels, permettent de conclure à une probable interaction du groupement azoture avec les complexes catalytiques CuBr/PMDETA ou CuBr/bipy lors des différentes synthèses par ATRP, expliquant ainsi la formation de macrogels au bout de 2 heures de réaction, la dispersité élevée constatée et le manque de reproductibilité de la synthèse de microgels à terminaisons azoture.

Les étoiles à terminaison azoture synthétisées ont été finalement fonctionnalisées par des groupements ferrocène par cycloaddition [1,3] de Huisgen (chimie « clic »), et leurs performances électriques ont été testées comme décrit dans la partie IV de ce chapitre.

IV. Greffage de ferrocène en périphérie des microgels à terminaisons azoture par cycloaddition de Huisgen [1, 3] et caractérisation par voltampérométrie cyclique des systèmes obtenus

IV.1. Le greffage sur microgels à terminaisons azoture par cycloaddition de Huisgen [1, 3].

Les étoiles des séries Et1 et Et2 ont été fonctionnalisées par des ferrocène par cycloaddition de Huisgen [1, 3], dite chimie « clic » (Schéma II.10) selon un protocole établi par Ornelas et *al.*³¹ Les échantillons ont été dissous dans du THF distillé. Une solution aqueuse contenant un mélange d'ascorbate de sodium et de sulfate de cuivre (II) pentahydrate en excès a été ajouté sous atmosphère inerte. Enfin, l'éthynylferrocène en large excès (2 équivalents par branche) a été ajouté au milieu réactionnel. Le tout a été placé sous agitation pendant 24 heures à 40°C, au bout desquelles le mélange a été lavé et le microgel fonctionnalisé **4** a été précipité dans le méthanol à froid, puis dans le pentane. Le Tableau II.9 rassemble les résultats obtenus.

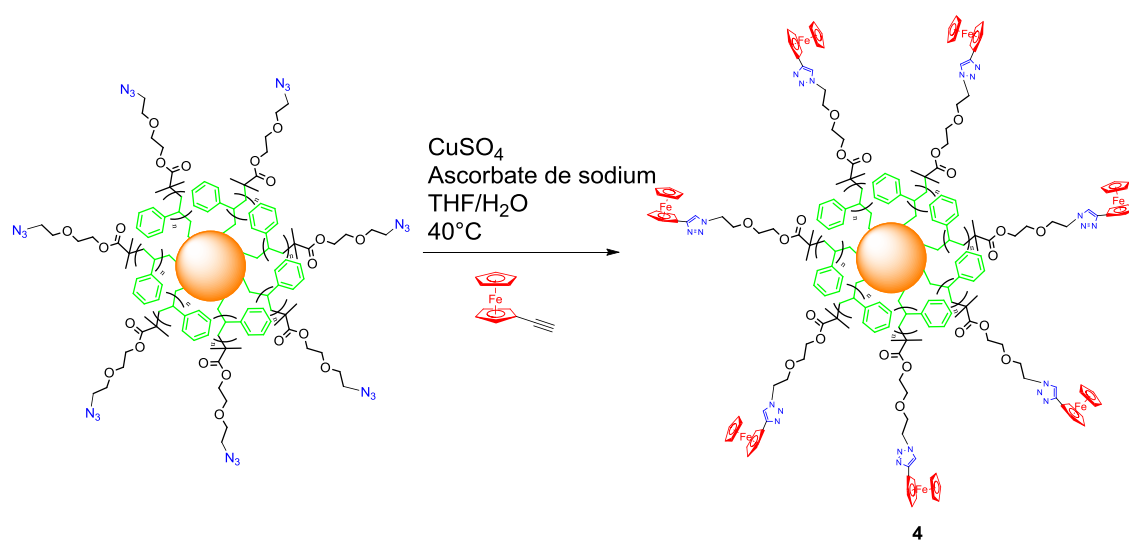


Schéma II.10 : Schéma du greffage des groupements éthynylferrocène sur les microgels par cycloaddition de Huisgen [1, 3].

Tableau II.9 : Données expérimentales (rapport eau/THF des milieux réactionnels) pour le greffage d'éthynylferrocène (2 équivalents par branche) sur les microgels à terminaison azoture par chimie « clic ».

Nom de Batterie Moléculaire	Microgel	$\overline{M}_w$ (étoiles) SEC/DDDL (g/mol) ^(a)	THF (mL)	H ₂ O (mL)	Coefficient de dilution (g/L)	Rapport volumique THF/H ₂ O	$\bar{f}$	Commentaires ^(b)
Bat. I	Et 1.1	67 700	12	4	0,0130	3	12	G G G+ G+
Bat. II	Et 1.2	33 400	6	2	0,0622	3	6	
Bat. III	Et 1.3	111 600	15	5	0,0254	3	18	
Bat. IV	Et 1.4	86 200	23	8	0,0128	2,9	14	
Bat. V	Et 1.5	247 300	25	5	0,0134	5	42	
Bat. VI	Et 1.6	174 600	30	5	0,0145	6	26	
Bat. VII	Et 2.1	17 200	6	2	0,0625	3	2	G
Bat. VIII	Et 2.2	33 100	6	2	0,0314	3	4	
Bat. IX	Et 2.3	34 600	13	3	0,0930	4,3	5	
Bat. X	Et 2.4	46 900	15	5	0,0200	3	5	
Bat. XI	Et 2.5	108 200	30	5	0,0114	6	6	
Bat. XII	Et 2.6	112 200	30	5	0,0116	6	14	

(a) Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ($dn/dc = 0,183$ mL/g) ; (b) G : Formation durant le greffage de gel insoluble, G+ : l'ensemble de l'échantillon a formé un gel insoluble.

Les échantillons ont été mis en présence de l'éthynylferrocène en excès, en solution dans un mélange eau/THF, tel que le complexe catalytique $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /ascorbate de sodium (soluble en phase aqueuse) ainsi que les microgels et l'éthynylferrocène (solubles en phase organique) soient solubilisés. L'ajout goutte à goutte de l'eau a permis de garder le milieu réactionnel homogène, mais les quantités de THF, d'eau et la proportion THF/eau ont été ajustées pour dissoudre les microgels de masse molaire élevée. C'est pourquoi le rapport volumique eau/THF varie selon les échantillons (Tableau II.9).

Dans le cas des Bat. V et Bat. VI, il semble que ce soit le nombre de branches élevé ($\bar{f}=33$) qui soit responsable de ce phénomène. En effet, plus le nombre de branches est élevé, plus les étoiles seront difficiles à disperser en milieu hétérogène car elles auront tendance à s'enchevêtrer. Pour l'échantillon Bat. IX, cela s'explique par la forte concentration massique de l'échantillon dans le milieu : la proportion de THF par rapport à celle de l'eau permutée semble n'être pas assez importante pour compenser cette forte concentration, causant la déstabilisation du milieu au fur et à mesure de la solubilisation et du gonflement des étoiles.

Comme mentionné, ces gels sont dûs à l'enchevêtrement des branches des étoiles les unes avec les autres. Des tentatives de redispersion par ultrasons dans le toluène, le dichlorométhane et le THF ont été réalisées sans succès. Il semble donc que, dans le milieu réactionnel, l'enchevêtrement ait entraîné des réactions intermoléculaires entre les cœurs microgels des étoiles. Ces réactions secondaires peuvent être expliquées comme suit : dans la partie II de ce chapitre, est évoquée la présence à la surface du cœur des étoiles des fonctions brome et vinyliques pendantes. La cycloaddition de Huisgen [1,3] met en œuvre des ions $\text{Cu} [\text{I}]$ obtenus par la réduction des $\text{Cu} [\text{II}]$ par les anions ascorbate.³¹ La présence donc de cet ion $\text{Cu} [\text{I}]$ soluble dans le milieu réactionnel, de groupements Br labiles,³² et l'effet de la température favorisent l'apparition de radicaux^{1, 32} (explicité Schémas II.11 et

II.12), dont la réaction avec les doubles liaisons vinyliques pendantes du cœur, peuvent amorcer une polymérisation radicalaire (Schéma II.12), provoquant ainsi la réticulation des étoiles enchevêtrées.

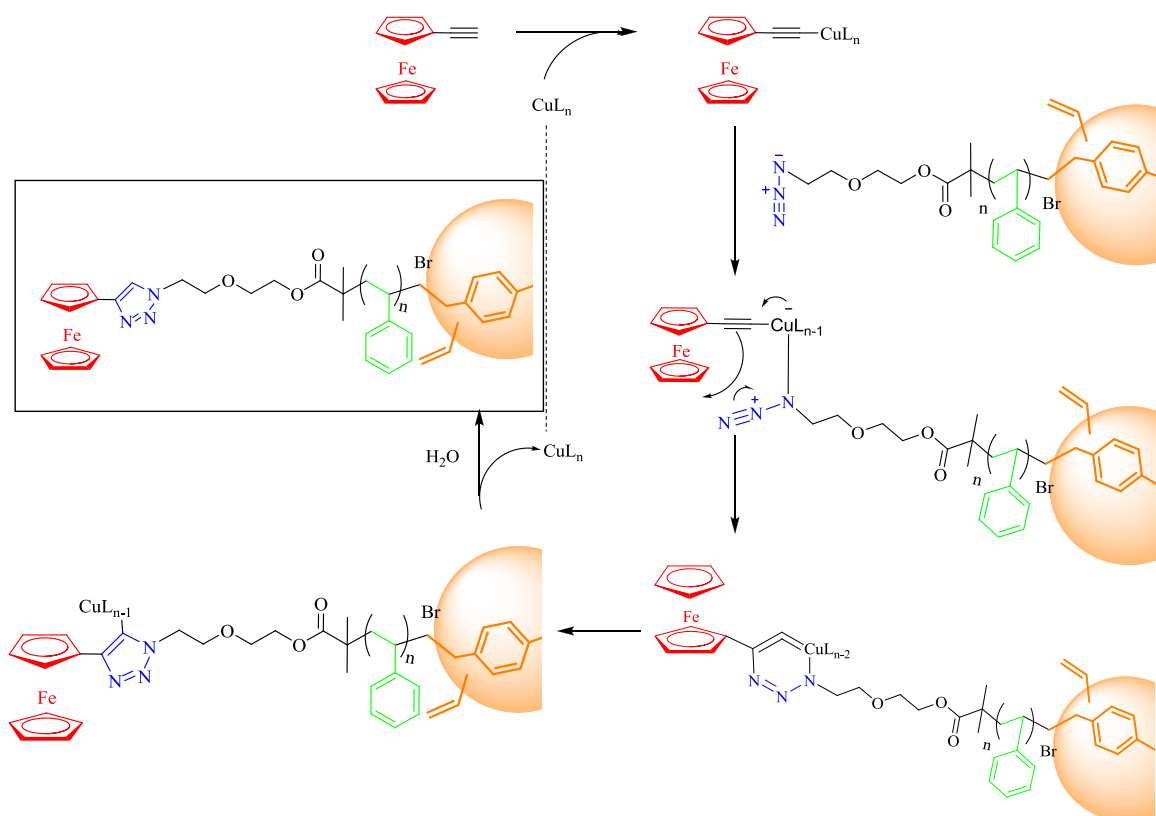


Schéma II.11 : Représentation schématique du mécanisme de cycloaddition de Huisgen catalysée par le Cu (I).

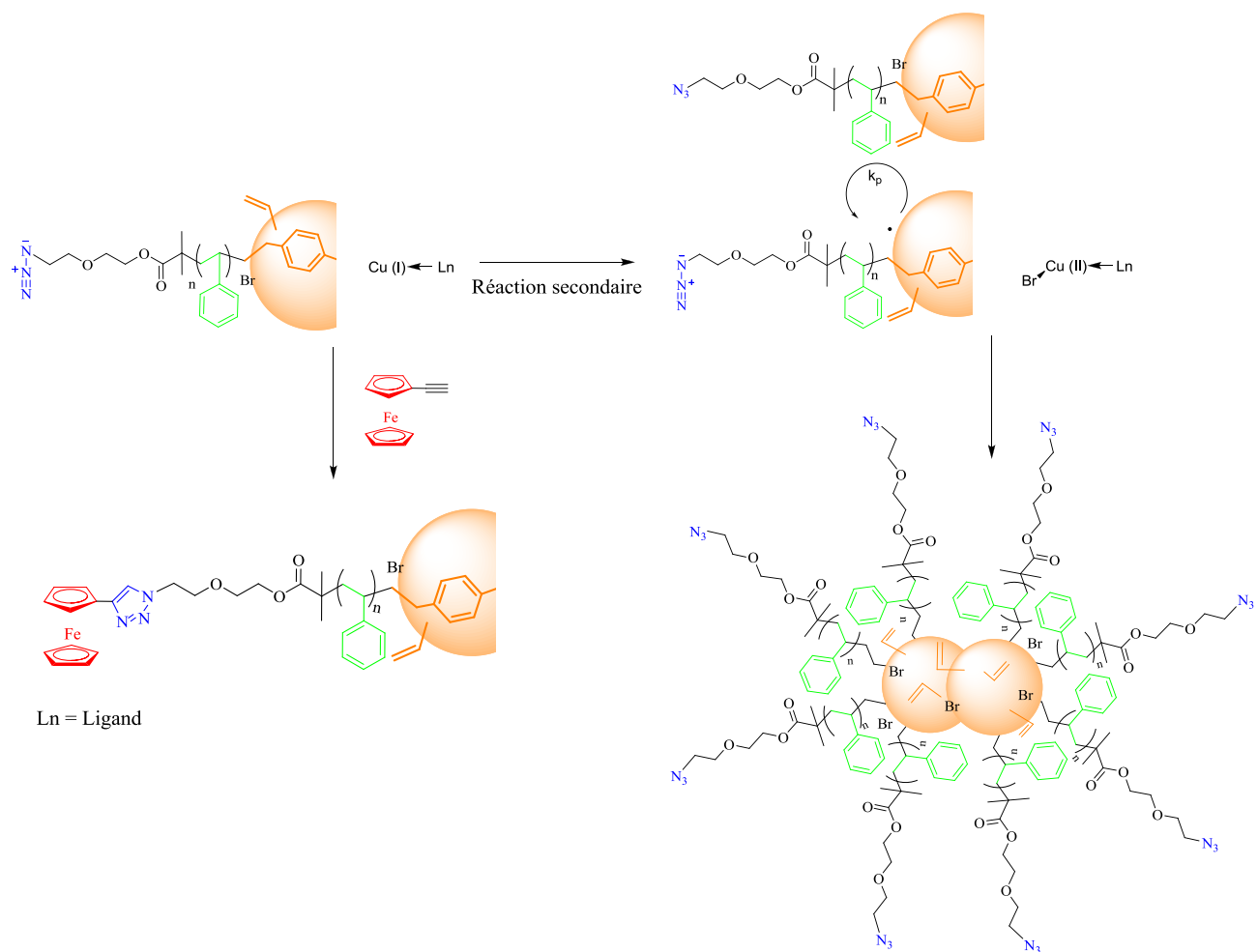


Schéma II.12 : Représentation de la compétition ATRP (réaction secondaire) provoquant la formation de gel insoluble, et la cycloaddition de Huisgen fonctionnalisant les étoiles avec des groupements ferrocène.

La caractérisation des microgels porteurs de groupements ferrocène a ensuite été menée par FTIR, RMN et SEC.

IV.2. Mise en évidence du greffage.

La technique IRTF a permis de vérifier l'occurrence de la réaction de cycloaddition des Fc sur les groupements azoture des étoiles par la disparition de la bande caractéristique d'absorption de ces groupements à $\nu \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$ (fig. II.24).

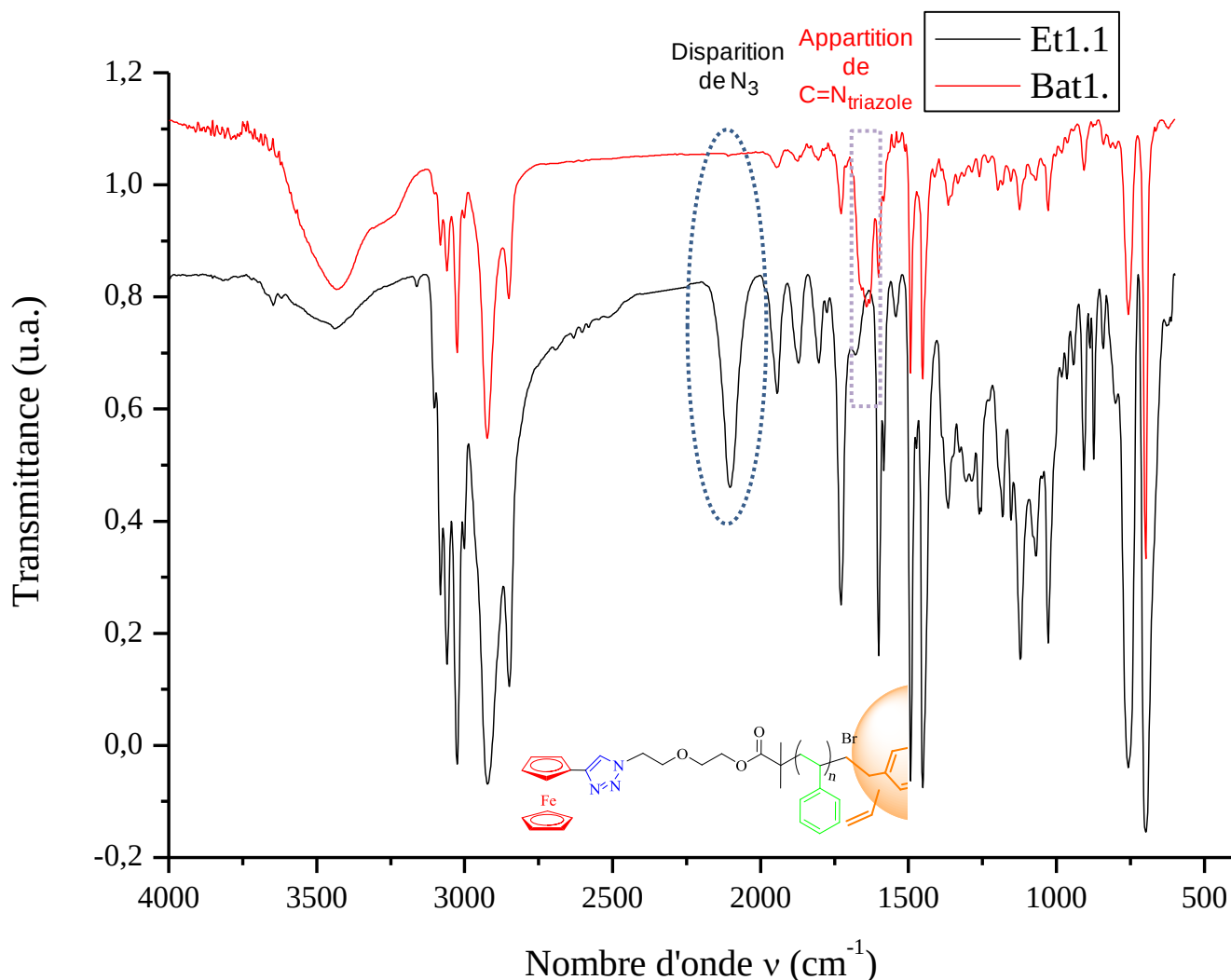


Fig.II.24 : Superposition des spectres IRTF de Et1.1 et Bat I. Echantillons dispersés dans des pastilles de KBr.

Cette caractérisation a été menée sur chacun des échantillons et permet de conclure, à un greffage des entités ferrocéniques quasi quantitatif (aux erreurs expérimentales près). Ce greffage est également confirmé par l'apparition de la bande de vibration de la liaison $\text{C=N}_{\text{triazole}}$ à $\nu \approx 1620 \text{ cm}^{-1}$.³³ Les bandes caractéristiques de vibration des liaisons des groupements Fc (à $\nu \approx 1050 \text{ cm}^{-1}$, $\nu \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$, $\nu \approx 1550 \text{ cm}^{-1}$) et de la liaison C-N à $\nu \approx 1430 \text{ cm}^{-1}$ sont peu visibles. Des analyses par RMN ont attesté du greffage des Fc, comme suit.

Les analyses par RMN ont été menées dans le CDCl_3 à température ambiante. La RMN ^1H des batteries moléculaires montre l'apparition de plusieurs pics suite au greffage des Fc sur les étoiles Et1.2 (Fig. II.25). Plus précisément, Figure II.25, la présence de trois pics caractéristiques des Fc à $\delta=4,07\text{ppm}$ (5H, cyclopentadiényle, q Figure II.26) ; $\delta=4,28\text{ppm}$ (2H, cyclopentadiène, p Figure II.26) et $\delta=4,70\text{ppm}$ (2H, cyclopentadiényle, o Figure II.26) est visible. De plus, l'apparition d'un pic à $\delta=7,50\text{ppm}$ (1H, triazole, l Figure II.26) permet de quantifier l'efficacité du greffage, en se basant sur un étalonnage sur les fonctions méthyle des bouts de chaîne des étoiles. Ainsi, l'intégration montre un greffage de 97% de Fc sur les étoiles. Enfin, on peut remarquer le déblindage du groupement CH_2N_3 lors de la formation du groupement $\text{CH}_2\text{N}_{\text{triazole}}$, passant ainsi de $\delta=3,30\text{ppm}$ à $\delta=4,44\text{ppm}$.^{34, 35}

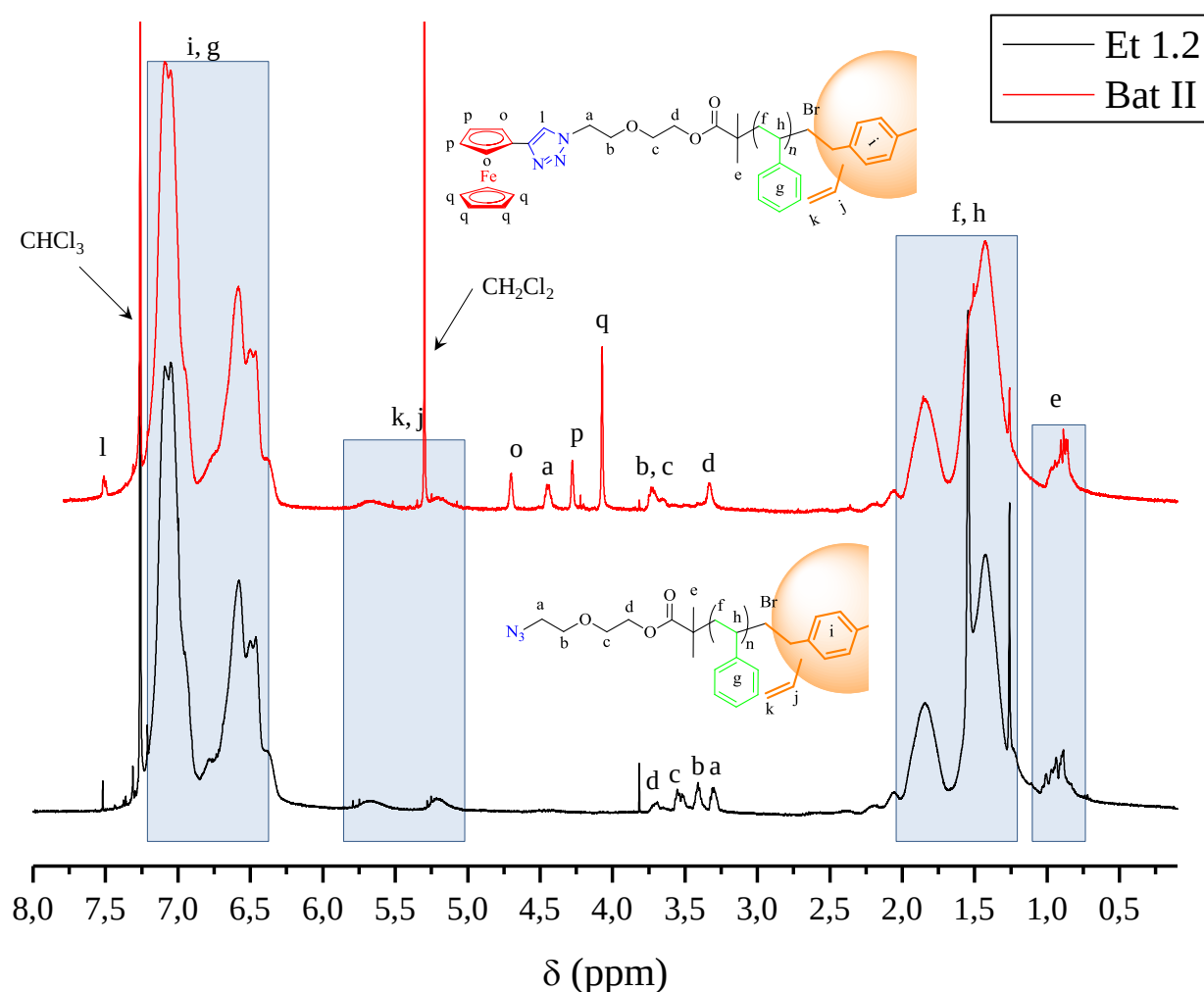


Figure II.25 : Superposition des spectres RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) des Et1.2 et Bat II.

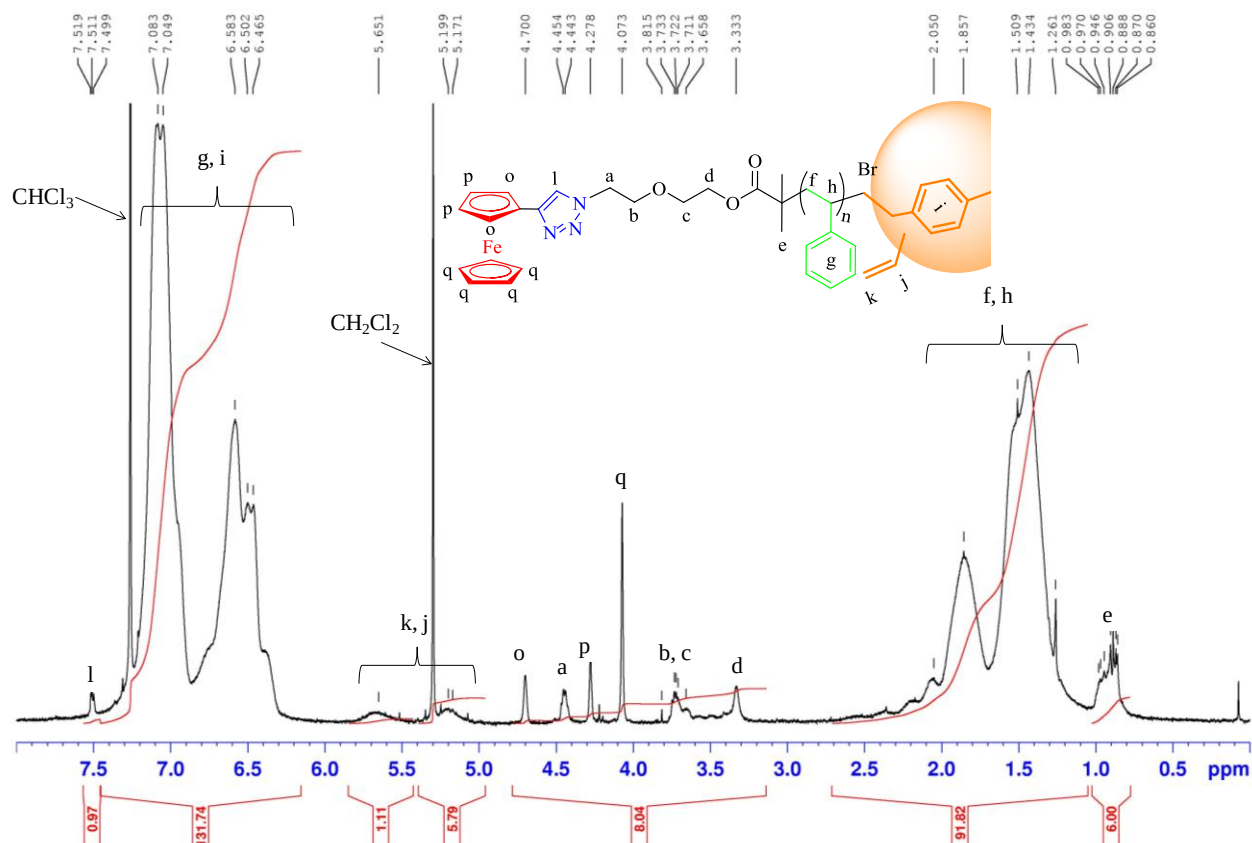


Figure II.26 : Spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) de Bat II.

L'analyse des batteries moléculaires par SEC couplée à la DDL montre un léger accroissement des masses molaires moyennes après greffage des Fc, lorsque la réaction a lieu sans entraîner de macrogélification (cf. Tableau II.10). Cet accroissement est dû

- au greffage des Fc sur les étoiles.
- aux possibles réactions intermoléculaires ayant lieu dans le milieu.

Chaque échantillon a été filtré. La mesure du rayon hydrodynamique des étoiles greffées par des Fc a été réalisée dans le CH_2Cl_2 à plusieurs concentrations (10,0mg/mL ; 5mg/mL, 1mg/mL), avec un appareil granulomètre de type Zetasizer, à un angle de 90° . Les échantillons ont été filtrés successivement avec des filtres de téflon à $1\mu\text{m}$ et $0,45\mu\text{m}$ pour ôter les agrégats non dissous dans le milieu. Les batteries moléculaires ont une taille

comprise entre 10 et 15 nm. Comme observé pour les microgels non greffés, la présence d'aggrégats de taille comprise entre 100 et 300nm a également été observée.

Les résultats des greffages sont présentés Tableau II.10.

Tableau II.10 : Résultats obtenus pour le greffage des groupements ferrocène sur les étoiles à cœur microgel par cycloaddition de Huisgen [1, 3]. Conditions expérimentales : Etoile/CuSO₄, 5H₂O/Ascorbate de sodium / Ethynylferrocène = 1 / 10 / 10 / 10, dans un mélange THF/H₂O=3 vol/1 vol ([Microgel] = 0,01 g/L) à 40°C, sous N₂.

Nom Batterie moléculaire	Microgel utilisé	$\bar{M}_w^{(a)}$ (g/mol) avant greffage de Fc	$\bar{M}_w^{(a)}$ (g/mol) après greffage de Fc	$\eta_g^{(b)}$ (%)	$\eta_m^{(c)}$ (%)	Commentaires ^(d)
Bat I	Et1.1	67 700	89 100	89	19	
Bat II	Et1.2	33 400	86 000	97	38	
Bat III	Et1.3	124 600	99 800	72	20	G
Bat IV	Et1.4	205 100	98 000	96	6	G+
Bat VII	Et2.2	33 200	37 700	98	48	
Bat VIII	Et2.3	33 900	-	-	38	G ^{*(d)}
Bat IX	Et2.4	35 800	86 000	97	7	G
Bat X	Et2.5	46 900	80 000	100	34	
Bat XI	Et2.6	108 200	59 000	100	39	G*

(a) Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ($dn/dc = 0,183$ mL/g). (b) η_g : Rendement du greffage, déterminé par RMN (¹H, CDCl₃) à $\delta=7,5$ ppm ; (c) η_m : Rendement massique (d) G : Formation de gel insoluble ; G+ : l'ensemble de l'échantillon a formé un gel insoluble ; G* : échantillon insoluble après séchage.

Les étapes de greffage ayant pu engendrer la formation de macrogels (enchevêtrement puis réticulation des étoiles entre elles), les analyses ont été menées sur la partie soluble des échantillons, bien que celle-ci ait été minoritaire notamment pour la Bat IV. Après le greffage, il a été impossible de redisperser les BatVIII et BatXI dans le dichlorométhane, ceux-ci ayant également formé un gel insoluble. Néanmoins, les analyses menées montrent que le rendement de greffage des Fc sur les étoiles à terminaison azoture s'est fait de façon quasi quantitative, bien qu'elle ait pu entraîner des réactions secondaires.

La caractérisation par voltampérométrie cyclique (CV) des batteries moléculaires a été menée en solution, dans le dichlorométhane, pour les échantillons solubles dans ce milieu.

IV.3. Caractérisation par voltampérométrie cyclique : évaluation des performances des batteries moléculaires.

IV.3.a. Conditions expérimentales.

La mesure des performances électriques a été faite par voltampérométrie cyclique (CV) sur les échantillons solubles (*i.e.* dispersables à l'échelle nanométrique) dans le dichlorométhane. L'oxygène dissous a été remplacé par du diazote et le tétrabutylammonium hexafluorophosphate ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6] = 0,1\text{M}$) a été utilisé comme électrolyte support. Les analyses ont été effectuées à température ambiante. L'électrode de travail et la contre électrode utilisées sont des électrodes de platine. L'électrode de référence est une électrode d'argent. Les potentiels mesurés par rapport à l'électrode d'argent dépendent des conditions expérimentales, c'est pourquoi une référence interne, le décaméthylferrocène (FeCp^*_2), a été utilisée. Ainsi, le potentiel d'oxydo-réduction, $E_{1/2}$ du FeCp^*_2 sera utilisé comme zéro de l'échelle des potentiels mesurés pour les batteries moléculaires testées. De même, la comparaison des valeurs mesurées de l'intensité des vagues d'oxydo-réduction des FeCp^*_2 et des microgels greffés détermineront le nombre d'électrons échangés lors des cycles d'oxydo-réduction des batteries moléculaires *via* la relation de Anson-Bard^{36, 37} :

$$Ne^- \text{ échangés} = \frac{\frac{I_{bat}}{C_{bat}}}{\frac{I_m}{C_m}} \times \left(\frac{\bar{M}_{w,bat}}{M_m} \right)^{0,275} \quad \text{avec}$$

I_{bat} : Intensité du courant mesurée pour la batterie moléculaire testée ;

I_m : Intensité du courant mesurée pour la référence : FeCp^*_2 ;

C_{bat} : Concentration molaire de la batterie moléculaire en solution ;

C_m : Concentration molaire de la référence (FeCp^*_2) en solution ;

$\bar{M}_{w,bat}$: Masse molaire moyenne en masse de la batterie moléculaire ;

M_m : Masse molaire du FeCp^*_2 .

Cette équation suppose que tous les Fc sont actifs sur la batterie moléculaire, c'est-à-dire, que la vague d'oxydo-réduction analysée aura pour intensité le nombre moyen d'électrons échangés lors de l'oxydo-réduction et que cette valeur sera égale au nombre moyen de Fc présents sur les microgels greffés constituant l'échantillon testé.

IV.3.b. Résultats obtenus par CV.

Les résultats obtenus lors des tests en CV menés pour les batteries moléculaires (microgels greffés par des Fc) sont regroupés Tableau II.11.

Tableau II.11 : Résultats obtenus pour les tests en CV des batteries moléculaires (étoiles greffées par des groupements Fc), dans le dichlorométhane. Electrode de travail et contre électrode : Pt, électrode de référence : Ag, électrolyte support [Bu₄N][PF₆]=0,1M, température ambiante, référence interne FeCp*₂, sous N₂.

Nom Batterie moléculaire	Microgel utilisé	$\frac{i_c}{i_a}$ (a)	$E_{1/2}$ (b) (mV)	ΔE (c) (mV)	N e ⁻ (d) échangés	$\bar{f}$ (e)
Bat I	Et1.1	1,18	570	70	12±1	12
Bat II	Et1.2	1,08	510	70	10±1	6
Bat III	Et1.3	0,62	780	100	33±1	18
Bat IV	Et1.4	1,25	540	70	13±1	14
Bat VII	Et2.2	1,09	580	80	6±1	4
Bat VIII	Et2.3	-	-	-	-	-
Bat IX	Et2.4	1,42	560	80	11±1	5
Bat X	Et2.5	1,49	560	90	11±1	5
Bat XI	Et2.6	0,95	560	60	7±1	6

(a) $\frac{i_c}{i_a} = \frac{\text{Intensité du pic anodique (oxydation)}}{\text{Intensité du pic cathodique (réduction)}}$; (b) $E_{1/2}$: Potentiel d'oxydo-réduction du couple ferrocène/ferricinium, par rapport au FeCp*₂ (référence interne); (c) $\Delta E = |E_{\text{anodique}} - E_{\text{cathodique}}|$; (d) $N e^- \text{ échangés} = \frac{I_{bat}}{I_m} \times \left(\frac{\bar{M}_{w,bat}}{\bar{M}_m} \right)^{0,275}$; (e) Valeur déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ($dn/dc = 0,183 \text{ mL/g}$); (e) $\bar{f}$ = nombre moyen de branches par étoile = fraction massique des branches $\times \bar{M}_w$ (étoile) / $\bar{M}_w$ (branche).

La corrélation entre le nombre moyen d'électrons échangés au cours des cycles d'oxydo-réduction des batteries moléculaires est proche des valeurs de $\bar{f}$ calculées avant le greffage des Fc. Cependant, pour les Bat II, Bat IX et Bat X cela n'est pas vérifié, le $N_{e^- \text{ échangés}}$ s'écarte de façon importante des valeurs de $\bar{f}$. Cela est dû à l'importante augmentation de la valeur de la masse molaire moyenne obtenue après greffage. Comme expliqué, des phénomènes de couplage des microgels lors du greffage sont apparus et, bien que les espèces obtenues soient solubles, les microgels couplés présentent un nombre de branches supérieur à celui présent avant le greffage des Fc. Ainsi, Bat III est un échantillon composé en moyenne d'espèces présentant environ 32 Fc alors que le microgel de départ n'en présentait que 18.

De même, Bat IX et Bat X ont un nombre de branches post-greffage doublé par rapport à celui vu avant le greffage, valeur corrélée par l'augmentation de masse molaire déterminée par SEC/DDL. L'outil électrochimique permet donc de caractériser le nombre de Fc greffés sur les microgels et il est possible de ce fait de déduire de façon précise le nombre moyen de branches composant les étoiles de l'échantillon testé. Enfin, les valeurs de $N_{e^- \text{ échangés}}$ observées montrent que les étoiles synthétisées en milieu plus dilué (0,02mol/L) présentent un nombre de branches final similaire à celui des étoiles obtenues en milieu concentré (0,06mol/L). Le rendement massique final obtenu est néanmoins supérieur (Tableau II.10) puisque les phénomènes de macrogélation sont réduits. Pour caractériser de façon complète les performances de ces étoiles électrochimiquement actives, l'analyse des voltampérogrammes a été faite (Figures II.27 et II.28).

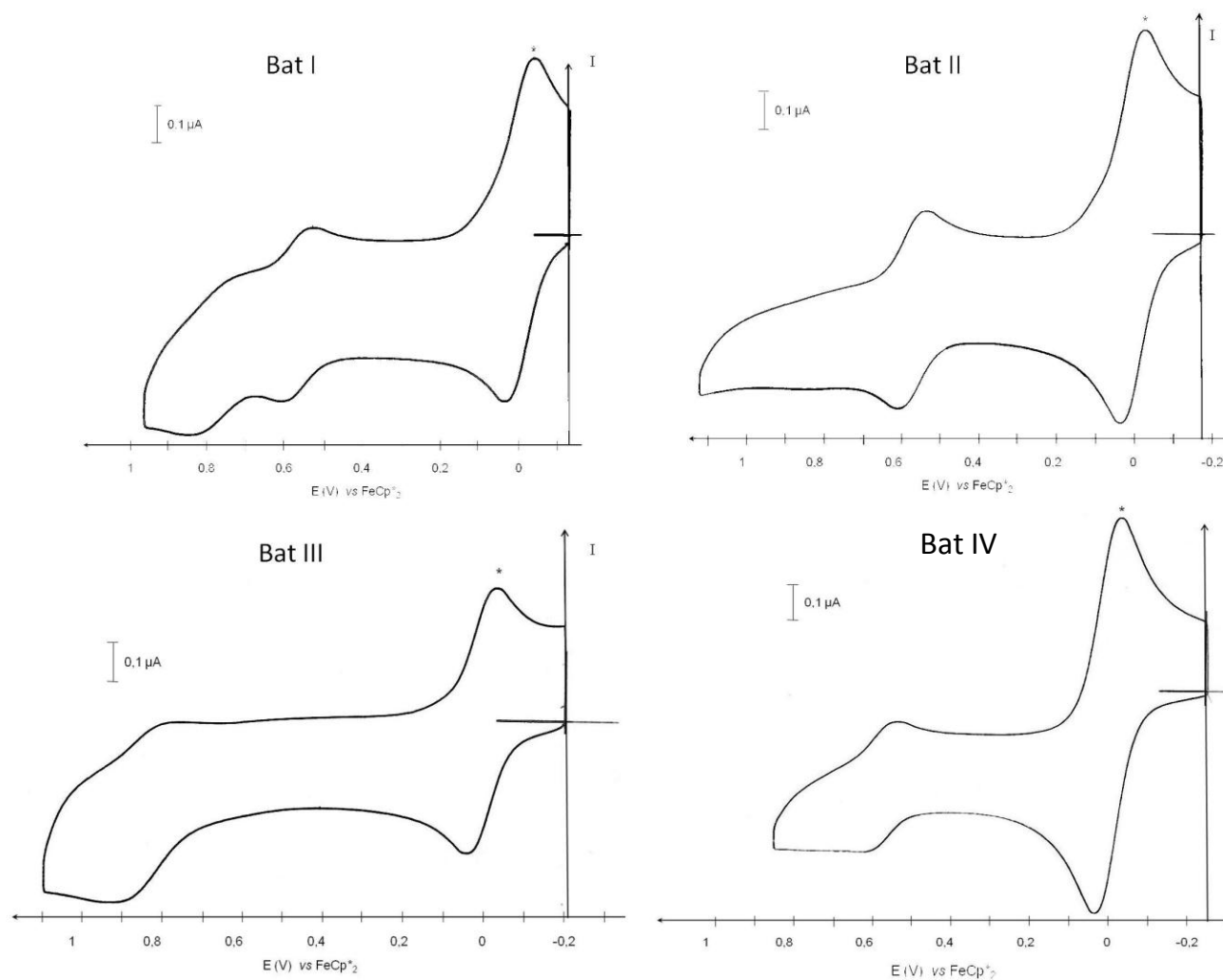


Figure II.27 : Voltampérogrammes des Bat I, Bat II, Bat III et Bat IV, dans le dichlorométhane distillé, $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]=0,1\text{M}$, sous N_2 , vitesse de balayage $0,2\text{V/s}$, $R=2000\Omega$, électrode de travail et contre-électrode : Pt, électrode de référence : Ag, référence interne FeCp_2^* .

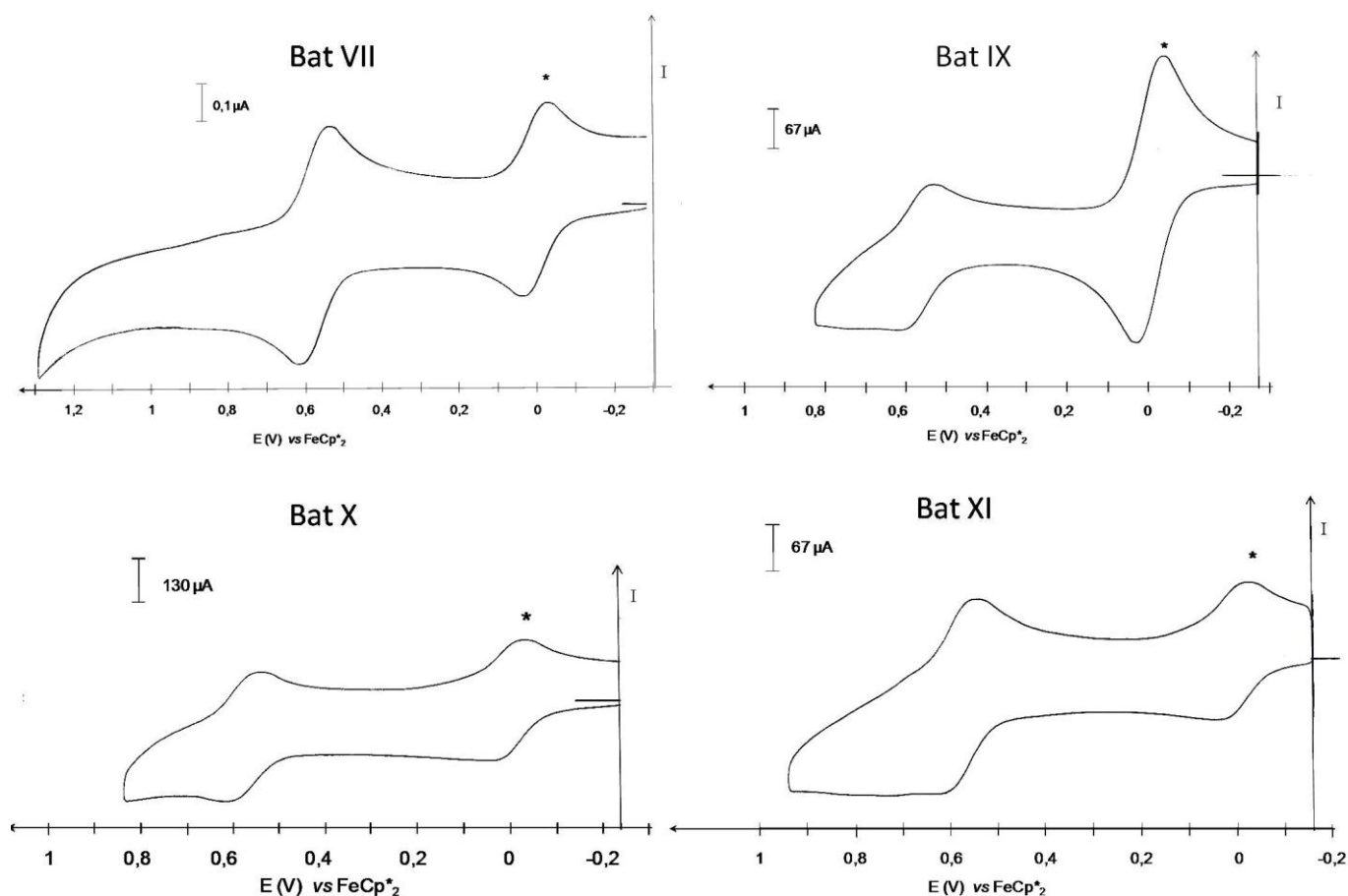


Figure II.28 : Voltampérogrammes des Bat VI, Bat IX, Bat X et Bat XI, dans le dichlorométhane distillé, $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]=0,1\text{M}$, sous N_2 , vitesse de balayage $0,4\text{V/s}$, $R=3000\Omega$, électrode de travail et contre-électrode : Pt, électrode de référence : Ag, référence interne FeCp_2^* .

Les voltampérogrammes montrent une vague d'oxydation et une vague de réduction pour les étoiles greffées, situées à des potentiels $540\text{mV} \leq E_{1/2} \leq 580 \text{ mV vs FeCp}_2^*$ (sauf pour Bat III où elle se situe à 780mV/FeCp_2^* , variation due à un changement de l'environnement électrochimique des Fc, probablement causé par une interaction entre les Fc et des ions Cu(II) résiduels). La présence d'une seule vague d'oxydation et d'une seule vague de réduction est caractéristique de l'équivalence des Fc. Cela signifie que ceux-ci sont électrochimiquement indépendants les uns des autres, autrement dit, l'oxydation ou la réduction d'un Fc n'aura pas d'effet sur celle d'un Fc voisin : ils ne communiquent pas électrochimiquement. De plus, à chaque cycle, chaque Fc oxydé est réduit puisque après plusieurs cycles, l'intensité des vagues d'oxydo-réduction reste inchangée (fig. II.29). Les Fc

n'étant pas dégradés lors du processus électrochimique, ces complexes sandwichs sont suffisamment robustes pour accepter et donner un électron de façon cyclique et réversible.

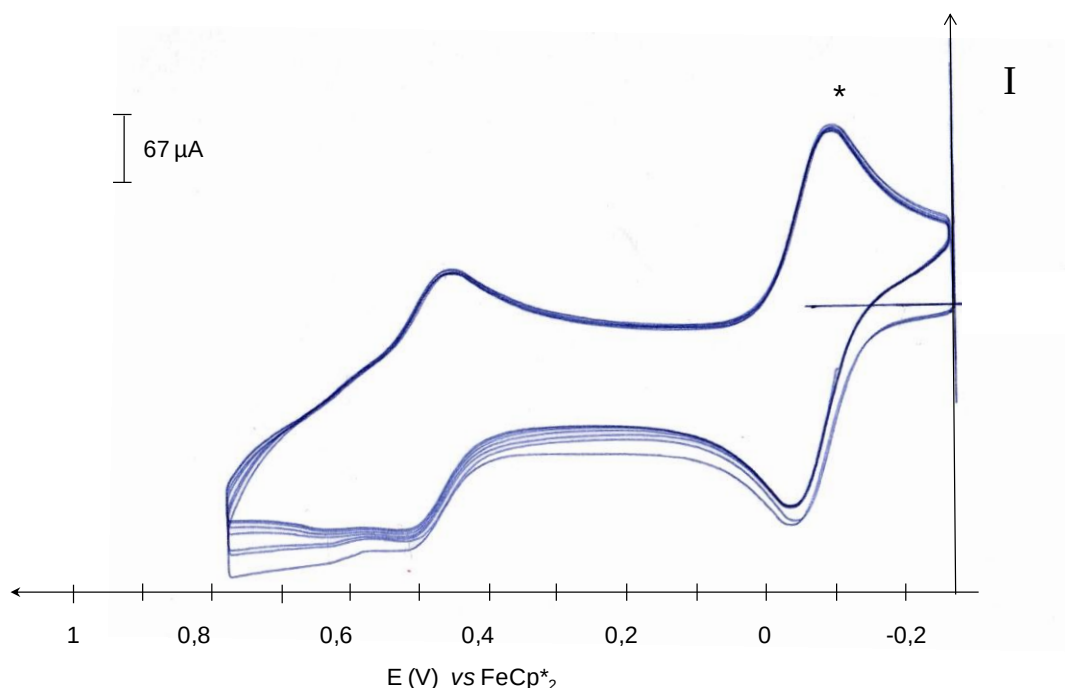


Figure II.29 : Test de cyclage en continu par CV de Bat IV, dans le dichlorométhane distillé, $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]=0,1\text{M}$, sous N_2 , vitesse de balayage $0,2\text{V/s}$, $R=3000\Omega$, électrode de travail et contre-électrode : Pt, électrode de référence : Ag, référence interne FeCp_2^* .

Quelques phénomènes de passivation de l'électrode sont néanmoins visibles pour Bat IV, Bat IX et Bat XI dans la mesure où la vague d'oxydation est mal définie. $\frac{i_c}{i_a}$ est proche de 1 ce qui montre que, mis à part de faibles phénomènes d'adsorption des batteries moléculaires sur l'électrode, dûs à la solubilité relativement faible de l'ion ferricinium dans le dichlorométhane, celles-ci ne s'adsorbent pas sur l'électrode, contrairement à ce qui peut être observé avec les dendrimères.^{38, 39} Enfin, le tracé de la courbe $I=f(v)$ (vitesse de balayage) est linéaire, démontrant un transfert d'électrons réversible (fig. II.30).

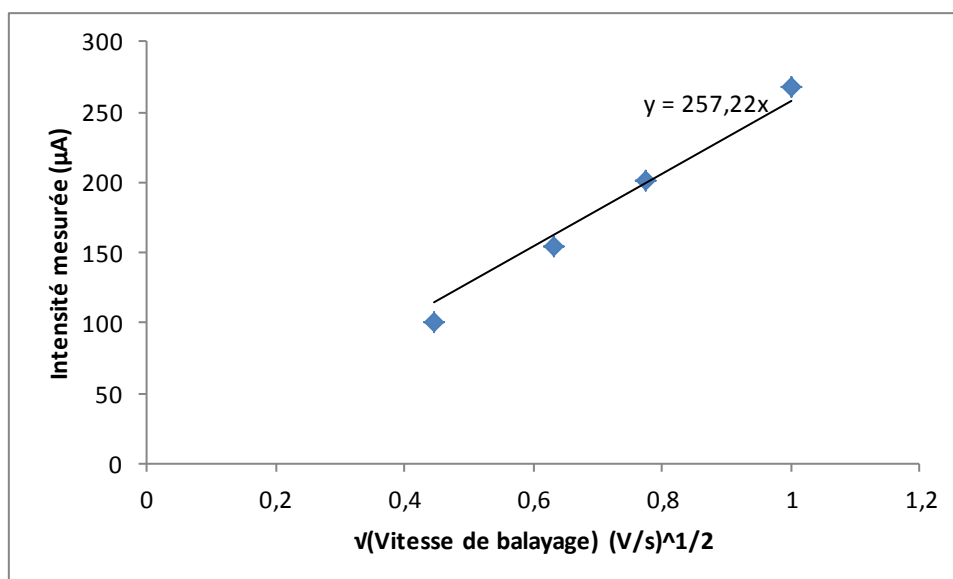


Figure II.30 : Tracé de la courbe Intensité=f(vvitesse de balayage) pour Bat IX en CV, dans le dichlorométhane distillé, [Bu4N][PF6]=0,1M, sous N₂, R=3000Ω, électrode de travail et contre-électrode : Pt, électrode de référence : Ag, référence interne FeCp2*.

Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons démontré la faisabilité d'une synthèse en 5 étapes par ATRP et cycloaddition de Huisgen [1,3] de batteries moléculaires, de taille comprise entre 10 et 15 nm, ayant un comportement électrochimique réversible et porteuses de 32 groupements Fc au maximum. Cette synthèse, non aisée du fait d'une compétition entre l'ATRP et la cycloaddition, permet d'aboutir à des systèmes ramifiés de type étoiles à cœurs microgels en poly(styrène) porteuses de Fc à leurs extrémités. Les systèmes microgels et batteries moléculaires ont tendance à former des agrégats, mis en évidence par microscopie AFM et diffusion dynamique de la lumière. Les phénomènes de gélification peuvent être réduits, voire évités par action de la dilution ou en changeant le groupe terminal du macroamorceur. Lorsque les Fc sont greffés sur les microgels sans entraîner de gélification du système, une bonne corrélation entre le nombre moyen de branches estimé $\bar{f}$ et le nombre d'électrons échangés lors des processus d'oxydo-réduction des batteries moléculaires est observée. Enfin, bien que les systèmes obtenus ne présentent qu'un

nombre faible de Fc terminaux comparé aux systèmes d'Astruc et *al.*,^{40, 41} ils offrent un panel de molécules dont le rendement est élevé (lorsque la macrogélation est évitée) et dont les performances sont relativement comparables à celles attendues pour des batteries moléculaires (robustesse des groupements terminaux, réversibilité de l'échange électronique, indépendance des Fc terminaux). L'utilisation de la technique ATRP pour synthétiser des objets ramifiés rend tout à fait envisageable l'adaptation des métallodendrimères d'Astruc et *al.*, par des systèmes plus simples mais non porteurs de groupements azoturés, dont les performances pourraient être équivalentes.

1. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, (9), 2921-2990.
2. Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* **1998**, 685, 258.
3. Baek, K. Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001**, 34, (2), 215-221.
4. Masami Kamigaito, T. A. M. S. *The Chem Rec.* **2004**, 4, (3), 159-175.
5. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, (3), 337-377.
6. Beers, K. L.; Boo, S.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32, (18), 5772-5776.
7. Zhang, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, 31, (15), 5167-5169.
8. Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, 39, (15), 4960-4965.
9. Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. *QSAR & Combinatorial Science* **2007**, 26, (11-12), 1116-1134.
10. Taton, D., *From stars to microgels*. Wiley ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007; p 1007-1056.
11. Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, 39, (9), 3154-3160.
12. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T. E.; Wei, M. *Tetrahedron* **1997**, 53, (45), 15321-15329.
13. Bednarek, M.; Biedron, T.; Kubisa, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, (1), 58-66.
14. Lutz, J.-F.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, (10-11), 1385-1395.
15. Babin, J.; Taton, D.; Brinkmann, M.; Lecommandoux, S. *Macromolecules* **2008**, 41, (4), 1384-1392.
16. Taton, D., From stars to microgels. In *Macromolecular engineering*, Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., Eds. Wiley: 2007; Vol. 2, p 1007.
17. Bouilhac, C.; Cramail, H.; Cloutet, E.; Deffieux, A.; Taton, D. *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.* **2006**, 44, (24), 6997-7007.
18. Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Deffieux, A.; Taton, D.; Cramail, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, (13), 1349-1361.
19. Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32, (13), 4482-4484.
20. Baek, K.-Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001**, 34, (2), 215-221.
21. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, (14), 2596-2599.
22. Bock, V. D.; Hiemstra, H.; Maarseveen, J. H. v. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, (1), 51-68.
23. Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32, 4482.
24. Blencowe, A.; Tan, J. F.; Goh, T. K.; Qiao, G. G. *Polymer* **2009**, 50, (1), 5-32.
25. Baek, K.-Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, (14), 2245-2255.
26. Wiley, R. H.; Davis, B. J. *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Letters* **1963**, 1, (9), 463-464.
27. Bouilhac, C. Nouvelle approche en catalyse supportée de polymérisation de l'éthylène: conception de supports organiques originaux. Thèse, Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2007.
28. Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Taton, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, (20), 1619-1625.
29. Baek, K. Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2002**, 35, (5), 1493-1498.
30. Becer, C. R.; Richard, H.; Ulrich, S. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, (27), 4900-4908.
31. Ornelas, C.; Ruiz Aranzaes, J.; Cloutet, E.; Alves, S.; Astruc, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, (6), 872-877.
32. Gao, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, (38), 11828-11834.
33. Aslan, A.; Çelik, S. Ü.; Sen, Ü.; Haser, R.; Bozkurt, A. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (11), 2957-2961.
34. Lutz, J.-F.; Börner, H. G.; Weichenhan, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, (7), 514-518.
35. Lutz, J.-F.; Schlaad, H. *Polymer* **2008**, 49, (4), 817-824.
36. Bard, A. J.; Faulkner, R. L., *Electrochemical methods*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.

37. Flanagan, J. B.; Margel, S.; Bard, A. J.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, (13), 4248-4253.
38. Astruc, D.; Ornelas, C.; Ruiz Aranzaes, J. J. *Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2008**, 18, (1), 4-17.

Chapitre 3 :

Greffage de ferrocène sur des
poly(oxyde d'éthylène)s
dendritiques et hyperramifiés.

Chapitre 3 : Greffage de ferrocène sur des PEO dendritiques et hyperramifiés.....	139
Introduction.....	142
I. Synthèse des étoiles dendritiques de PEO.....	143
I.1. Description des méthodes mises en œuvre.....	143
I.2. Caractérisations des PEO ramifiés.....	147
II. Greffage de ferrocène en périphérie des étoiles et leur caractérisation.....	148
II.1. Greffage par estérification : principe.....	148
II.1.a. Synthèse et caractérisation du FcCOCl	149
II.1.b. Réaction d'estérification.....	151
II.2. Caractérisation électrochimique	151
Conclusion.....	154

Chapitre 3 : Greffage de ferrocène sur des PEO dendritiques et hyperramifiés.

Introduction

Le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) est un polymère soluble à la fois dans l'eau et dans des solvants organiques. Biocompatible, il est couramment utilisé comme agent de transport de principes actifs car il est furtif dans l'organisme (ne provoque pas ou peu de réaction inflammatoire).¹ La synthèse de PEO d'architecture ramifiée, possédant un nombre élevé de sites réactifs et offrant de meilleures performances que leurs homologues linéaires a été largement étudiée.²⁻⁵ En outre, lorsque des PEO linéaires sont greffés sur des objets ramifiés insolubles en milieu aqueux, ils permettent la synthèse et l'encapsulation de particules d'or⁶ ou rendent possible des synthèses impossibles à réaliser en milieux aqueux comme la métathèse.⁷ La multiplication des sites chimiquement actifs par molécule permet, en outre, de greffer un grand nombre de molécules actives, telles que des ferrocène.

Au sein du LCPO Taton et *al.* ont étudié la synthèse de poly(oxyde d'éthylène)s ramifiés (dendritiques et hyperramifiés) présentant une architecture dendritique par polymérisation séquentielle divergente.⁸ Dans le cadre de notre étude, il nous a semblé très intéressant d'utiliser ces objets pour les fonctionnaliser par des ferrocène. Des travaux de recherche déjà décrits dans la littérature présentent majoritairement l'étude de PEO comme agent de solubilisation de dendrimères en milieu aqueux,⁹⁻¹¹ ou copolymérisé avec du vinylferrocène, il a été étudié pour l'utilisation comme capteur biologique de glucose oxydase.¹²⁻¹⁶ L'utilisation « d'étoiles » pour la catalyse et la synthèse de particules d'or ou d'argent⁹ a été également étudiée.

Nous avons donc travaillé avec des systèmes ramifiés (dendritiques et hyperramifiés), conçus par Feng et *al.*, de synthèse relativement simple à mettre en œuvre et sur lesquels le greffage de groupement électrochimiquement actifs permet l'obtention de molécules à haute valeur ajoutée, utilisables en milieux aqueux et pouvant se comporter comme des batteries moléculaires. Ces structures ramifiées seraient les analogues des dendrimères développés par Astruc et des collaborateurs, à savoir qu'ici ce sont de véritables chaînes macromoléculaires qui séparent les points de ramification. Comme avancé dans la description des travaux d'Astruc, l'utilisation de segments polymères à chaque génération devrait décongestionner les structures « géantes » ramifiées, apporter du volume libre et accroître la fonctionnalité des objets.

I. Synthèse des étoiles dendritiques de PEO.

I.1. Description des méthodes mises en œuvre.

La synthèse de polymères dendritiques de PEO employée par Feng et *al.* repose sur deux étapes successives :

- i. la polymérisation de l'oxyde d'éthylène amorcée par le 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane et le diphénylméthyl potassium (DPMK) dans le DMSO,
- ii. la copolymérisation séquentielle du glycidol puis de l'oxyde de propylène.

L'étape 1 consiste à préparer un PEO à 3 branches à partir de 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane, possédant 3 terminaisons hydroxyles, et d'oxyde d'éthylène, par polymérisation anionique. L'étape 2 consiste à faire réagir sur ces fonctions terminales, successivement, le glycidol et l'oxyde de propylène. Le glycidol, de fonctionnalité supérieure à 2, sert d'agent ramifiant, et l'oxyde de propylène, par son hydrophobie due à la fonction méthyle, améliore la solubilité des étoiles en milieu organique lors de la polymérisation, en

évitant l'agréation des étoiles chargées négativement. Le polymère d'architecture dendritique de génération 1 (**G1**) obtenu est représenté Schéma III.1.

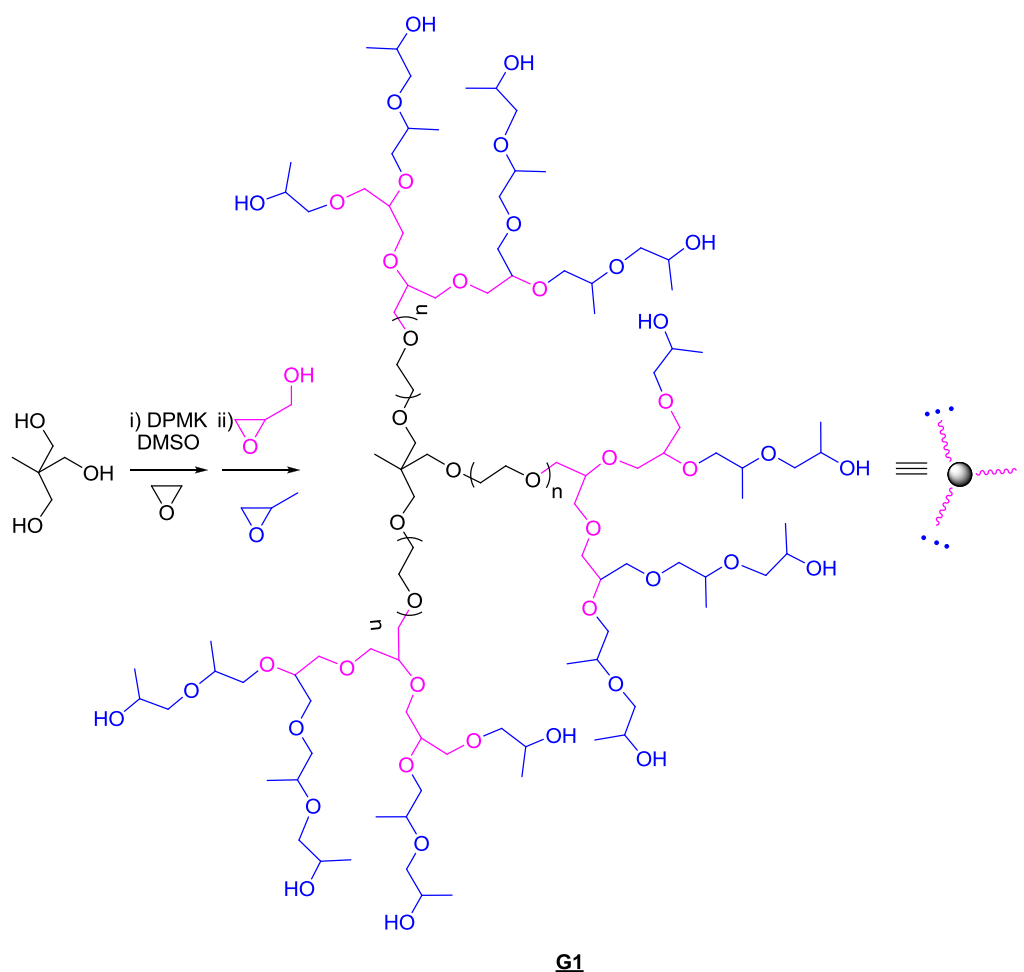


Schéma III.1 : Construction du PEO dendritique de première génération, **G1** selon le procédé de copolymérisation séquentielle du glycidol et de l'oxyde de propylène, par Feng et al.⁸

La construction des PEO de génération 2 (**G2**) se fait à partir de **G1**, par copolymérisation anionique séquentielle, par ouverture de cycle, entre le glycidol et l'oxyde de propylène (Schémas III.2 et III.3) ou simultanée (copolymérisation statistique, Schéma III.2). Les molécules obtenues par copolymérisation séquentielle ont une architecture contrôlée, de type dendritique : elles seront notées **Gx**. Les molécules issues de la copolymérisation statistique seront des polyglycérols hyperramifiés (notés **HPGx**) (Schéma III.2).

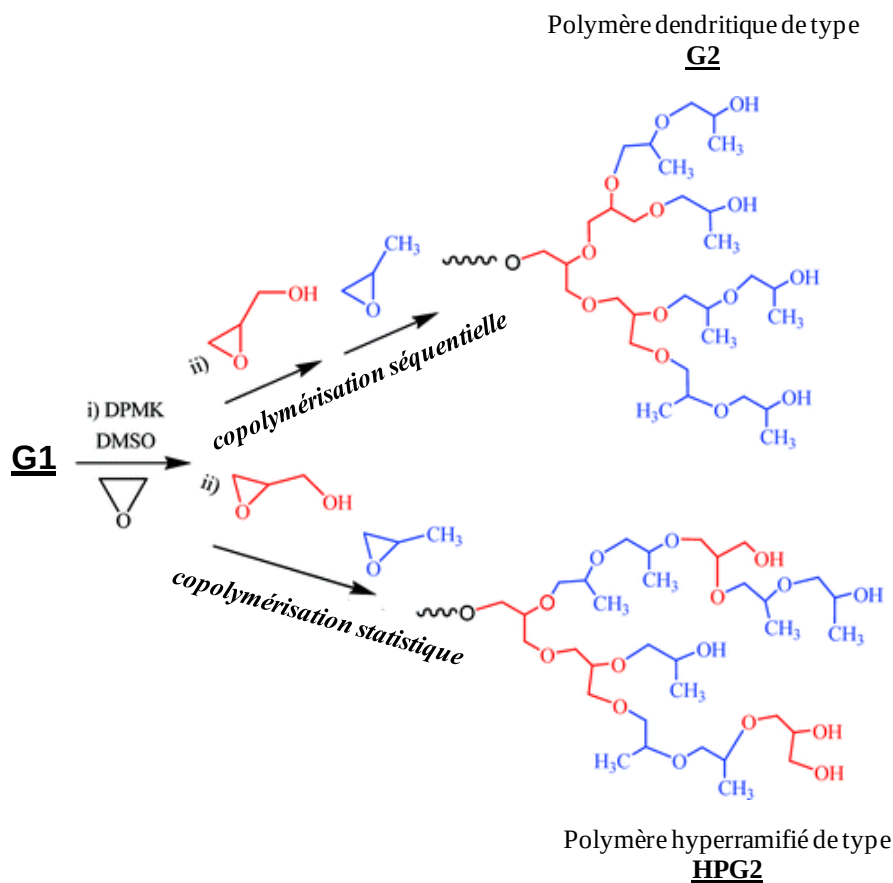


Schéma III.2 : Structures obtenues par la copolymérisation séquentielle ou statistique du glycidol et de l'oxyde de propylène. $x > 1$

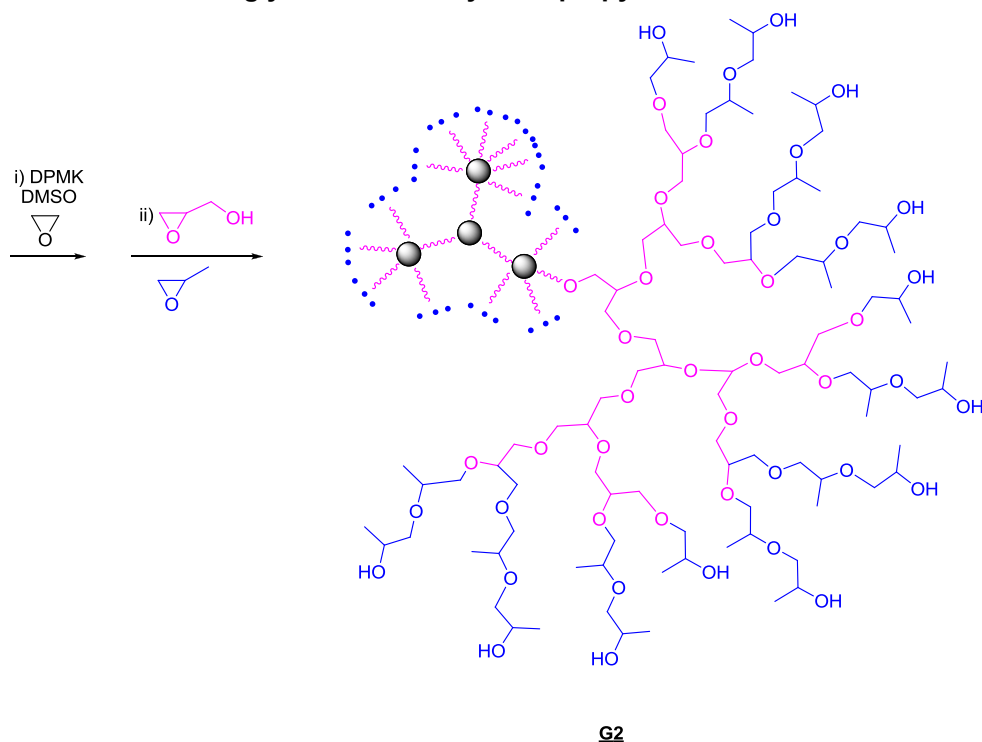


Schéma III.3 : Construction du PEO dendritique **G2**, à partir de **G1**, par copolymérisation anionique séquentielle du glycidol et de l'oxyde de propylène, selon le procédé de Feng et al.⁸

Cette méthode de croissance ne nécessite pas d'étapes de protection/déprotection, contrairement aux méthodes de croissance dendritiques divergentes usuelles.⁸ En effet, l'ajout progressif de glycidol évite les phénomènes de transfert au monomère et d'aggrégation lors de la propagation tout en augmentant le nombre de points de ramification et de fonctions hydroxyle terminales.

Les fonctions terminales des polymères dendritiques **G2** et hyperramifiés **HPG2** sont des groupements hydroxyle. Par réaction avec les monomères oxyde d'éthylène, les terminaisons des **G2** et **HPG2** ont été allongées par des chaînes de PEO en croissance, pour former les polymères **G3** = (**G2** + xPEO) et **HPG3** = (**HPG2** + xPEO), avec x= nombre de terminaisons OH terminales (cf. Schéma III.4).

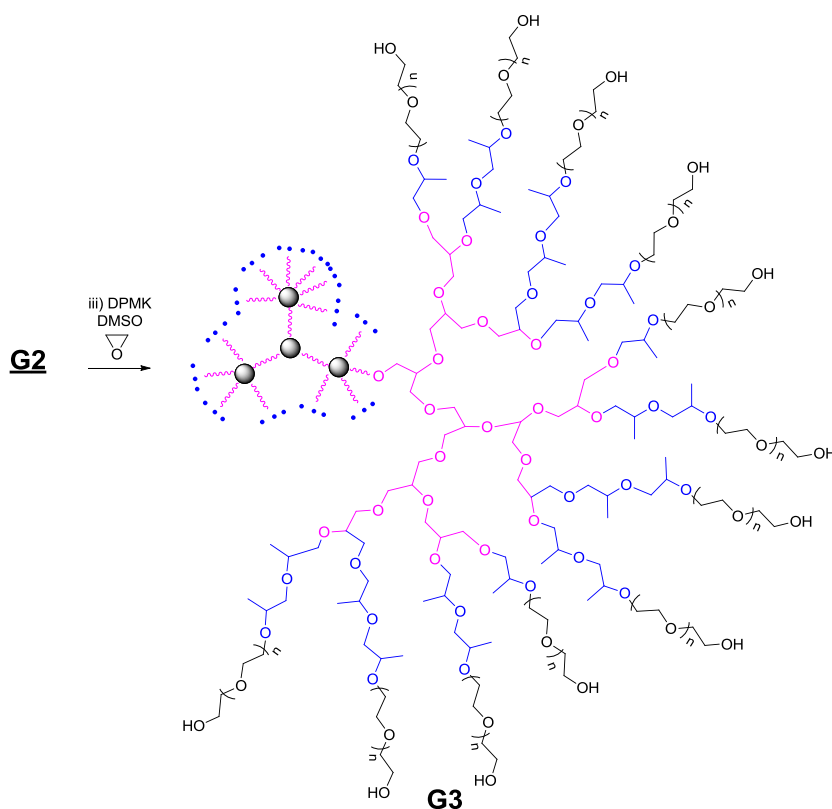


Schéma III.4 : Construction du PEO dendritique **G3**, à partir de **G2**, par polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène, selon le procédé de Feng et al.⁸

Le greffage de Fc sera fait sur les polymères ramifiés de génération 3 essentiellement. C'est pourquoi, les caractérisations ont été faites sur les **G3** et **HPG3**.

I.2. Caractérisations des PEO ramifiés.

Issus de molécules d'architecture contrôlée, les **G2**, **HPG2**, **G3** et **HPG3** ont un nombre moyen de fonctions terminales déterminé et calculable par RMN du proton. En effet, estérifiés avec l'anhydride trifluoroacétique, les groupements terminaux hydroxyle sont quantifiables dans le CDCl_3 par la présence d'un pic à $\delta=4,48\text{ppm}$ relatif aux protons du groupe $\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$ (Figure III.1).

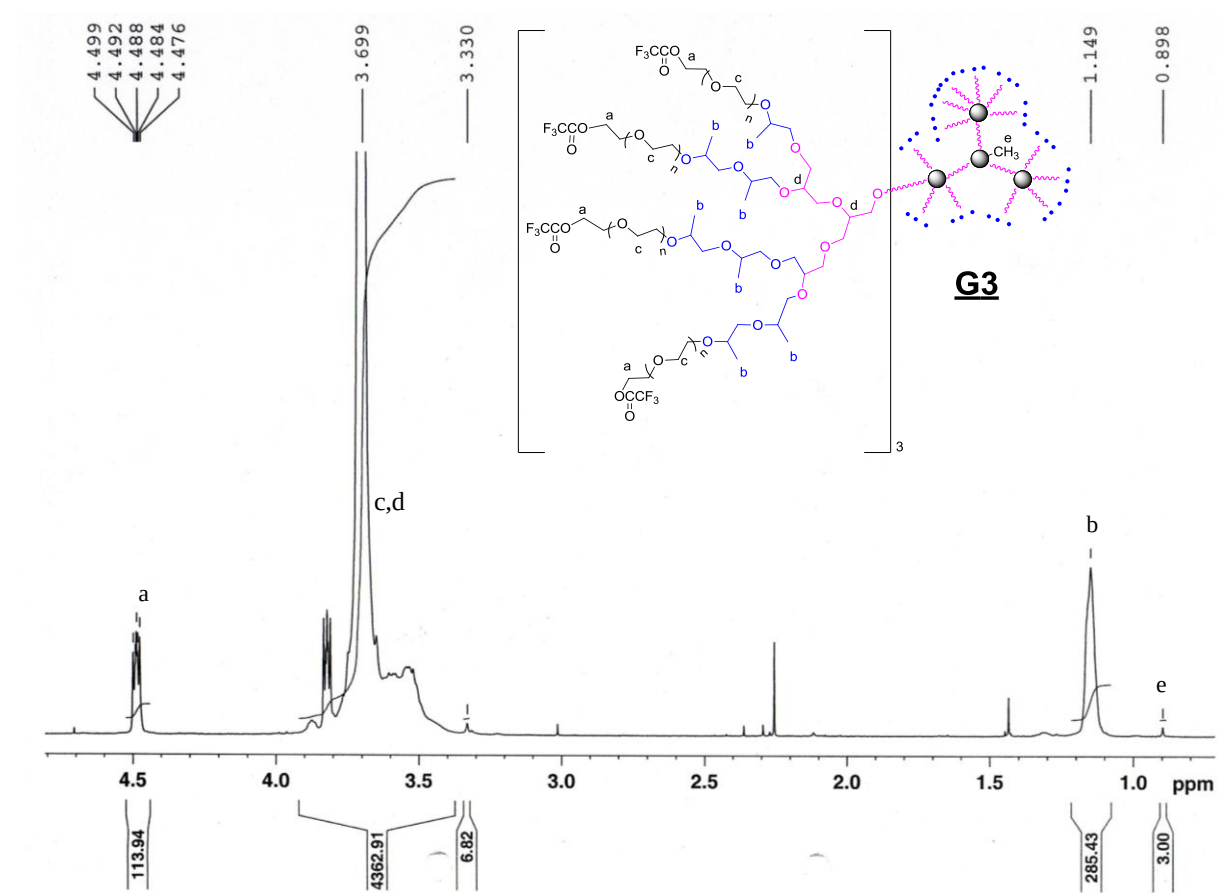


Figure III.1 :Exemple de spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz) d'un **G3** estérifié par l'anhydride trifluoroacétique

Le nombre de fonctions hydroxyle terminales se détermine donc par le calcul

$$\text{suivant : } N_{(\text{OH})} = \frac{3 \times I_{4,5\text{ppm}}}{2 \times I_{0,9\text{ppm}}} \quad (1)$$

La masse molaire moyenne en nombre déterminée par RMN, $\bar{M}_{n,\text{RMN}}$ est évaluée

$$\text{comme suit : } \bar{M}_{n,\text{RMN}} = \bar{M}_{n,\text{POP}} + \bar{M}_{n,\text{POE}} + \bar{M}_{n,\text{PG}} \quad (2)$$

avec $\bar{M}_{n,POP} = 56 \times \frac{I_{1,3}}{I_{0,9}}$, la masse molaire moyenne en nombre du groupement poly(oxyde de propylène) ; $\bar{M}_{n,PG} = 74 \times (N_{(OH)} - 3)$, la masse molaire moyenne en nombre du groupement poly(glycidol) et $\bar{M}_{n,POE} = 120 + 44 \times \frac{3}{4 \times I_{0,9}} [I_{3,6} - I_{1,3} - 5(N_{(OH)} - 3) \frac{I_{0,9}}{3}]$, la masse molaire moyenne en nombre du groupement poly(oxyde d'éthylène).⁸

Le Tableau III.1 regroupe les caractéristiques moléculaires des PEO dendritiques et hyperramifiés réalisés au cours de l'étude et qui seront, par suite fonctionnalisés par des Fc.

Tableau III.1 : Caractéristiques des PEO. G3 synthétisés par copolymérisation séquentielle de l'oxyde de propylène et du glycidol, puis d'oxyde d'éthylène, dans le DMSO, à 120°C, sous N₂. HPG3 synthétisés par copolymérisation statistique de l'oxyde de propylène et du glycidol, puis d'oxyde d'éthylène, dans le DMSO, à 120°C, sous N₂.

Echantillon	N _(OH) ^(a)	$\bar{M}_{n,theo}$ ^(b) (g/mol)	$\bar{M}_{n,RMN}$ ^(c) (g/mol)	$\bar{D}$
HPG3.1	24	36 300	35 300	1,4
G3.1	51	73 400	77 400	1,3
HPG3.2	57	74 300	77 400	1,2
G3.2	78	120 000	131 000	1,3

(a) Calculé avec la relation (1) ; (b) Déterminé par la quantité de monomères introduite dans le milieu réactionnel ; (c) Calculé par la relation (2).

Ces structures dendritiques à base de PEO ont ensuite été utilisées comme supports pour le greffage d'unités ferrocène en leur périphérie, via les fonctions hydroxyle.

II. Greffage de ferrocène en périphérie des étoiles et leur caractérisation.

II.1. Greffage par estérification : principe.

Le greffage des groupements ferrocène à la périphérie des polymères dendritiques et hyperramifiés a été réalisé par estérification des terminaisons hydroxyle des **G3** et **HPG3** en présence de dérivés ferrocényle (chlorure d'acide)

II.1.a. Synthèse et caractérisation du FcCOCl

La synthèse du chlorure de ferrocényle a été effectuée selon la procédure décrite par Tan *and coll.*¹⁷, par réaction du chlorure d'oxalyle sur un acide carboxylique du ferrocène dans du dichlorométhane à 50°C (Schéma III.5).

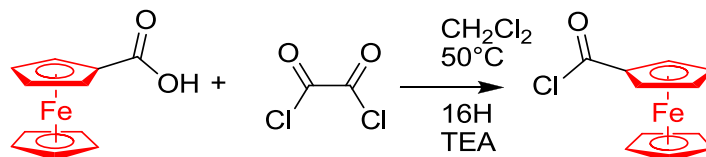


Schéma III.5 : Schéma réactionnel de la synthèse de chlorure de ferrocényle.

Les analyses par RMN du proton (fig. III.2) et du carbone (fig. III.3) ont confirmé la structure et la pureté du chlorure de ferrocényle obtenu.

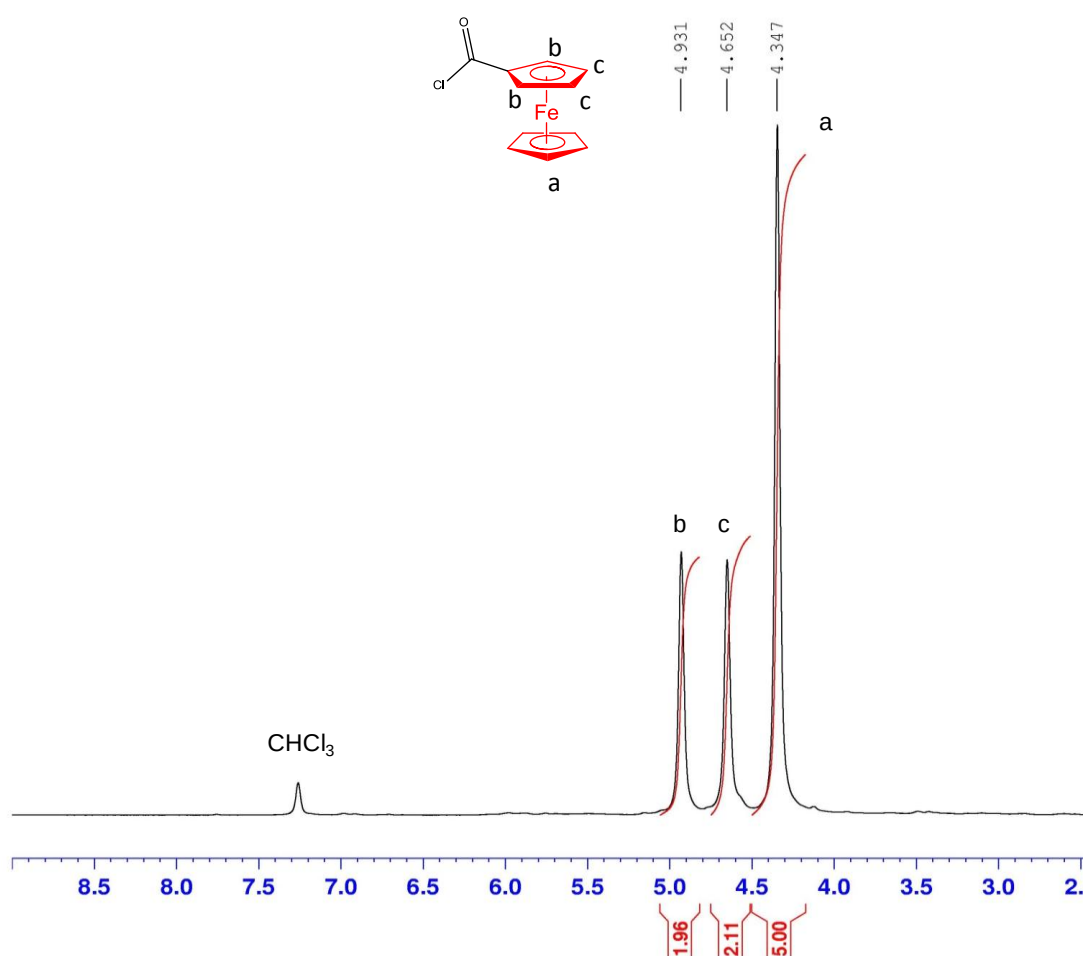


Figure III.2 : Spectre RMN ^1H (400MHz) du chlorure de ferrocényle, dans le CDCl_3 .

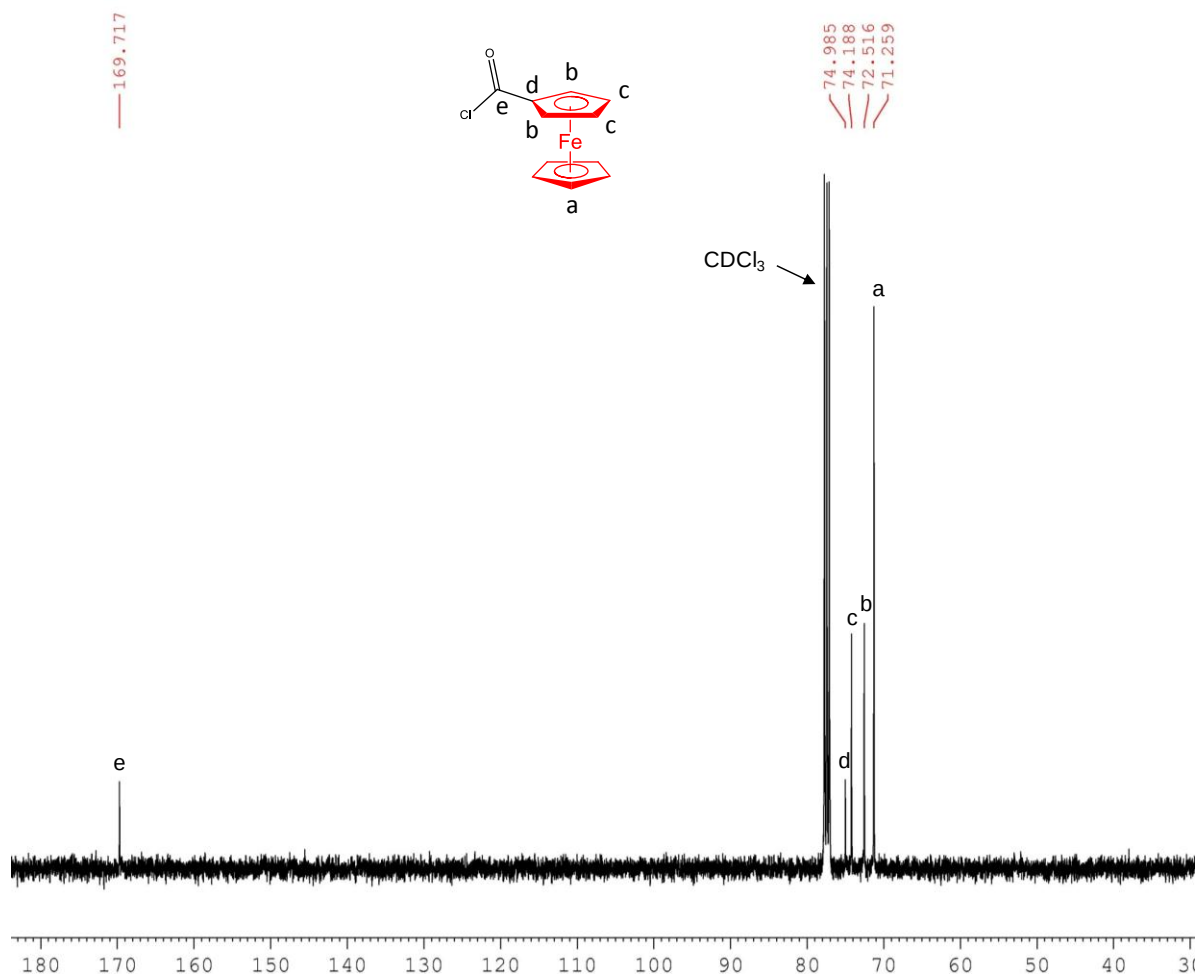


Figure III.3 : Spectre RMN ^{13}C (400MHz) du chlorure de ferrocénoyle, dans le CDCl_3 .

Le spectre RMN ^1H du chlorure de ferrocénoyle montre des déplacements chimiques (δ) déplacés d'environ +0,2ppm par rapport aux déplacements chimiques observés pour l'acide carboxylique du ferrocène. De plus, le proton de l'acide carboxylique n'est plus visible à 8,6ppm, ce qui démontre que la réaction s'est effectuée comme attendu. De même, le spectre RMN du carbone montre un déblindage du groupement carbonyle caractéristique de la formation du dérivé chlorure d'acide à partir de l'acide carboxylique.

II.1.b. Réaction d'estérification.

Les **HPG3** et **G3** à terminaisons hydroxyle ont été fonctionnalisés par réaction d'estérification avec le chlorure de ferrocénoyle dans le THF anhydre, en présence de triéthylamine (TEA) à température ambiante (Schéma III.6).

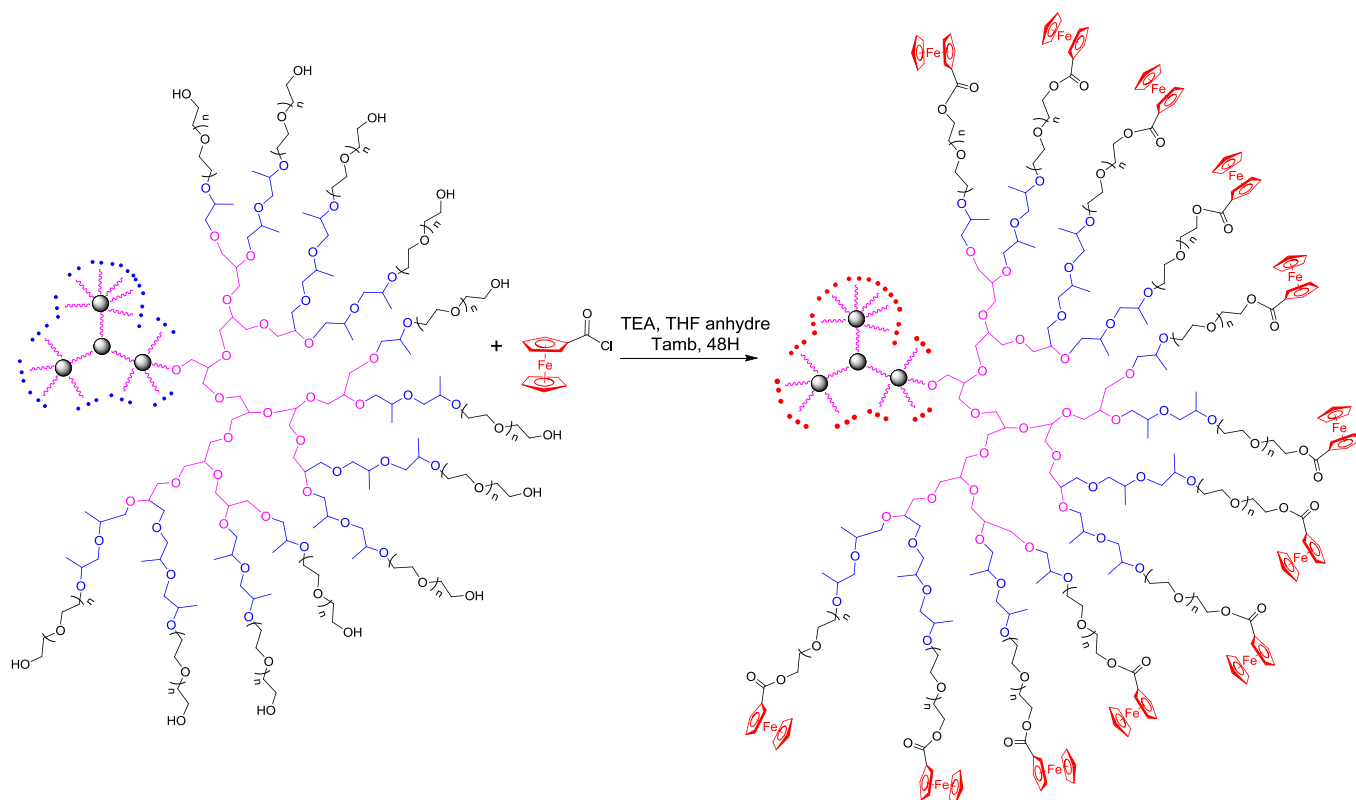


Schéma III.6 : Schéma réactionnel de l'estérification des terminaisons hydroxyle d'un POE dendritique de génération3 (**G3**).

Les échantillons ont été précipités trois fois dans l'éther puis caractérisés par voltampérométrie cyclique (CV).

II.2. Caractérisation électrochimique

Les étoiles ainsi greffées ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique (CV). L'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de le tétrabutylammonium [Bu₄N][PF₆] (0,1M). L'électrode de travail et la contre électrode employées sont des électrodes de

platine, l'électrode de quasi-référence est une électrode d'argent et la référence interne utilisée est le décaméthylferrocène (FcCp_2^*). Les analyses ont été menées à température ambiante, en solution dans le dichlorométhane dégazé.

Le taux de greffage des Fc sur les **G3** et **HPG3** a été déterminé par électrochimie. En effet, le nombre de terminaisons OH étant connu pour chaque échantillon, les Fc terminaux ont été dosés par CV en utilisant l'équation de Bard Anson (cf chapitre II). Les voltampérogrammes obtenus sont regroupés ci-dessous (Figures III.4, III.5 et III.6).

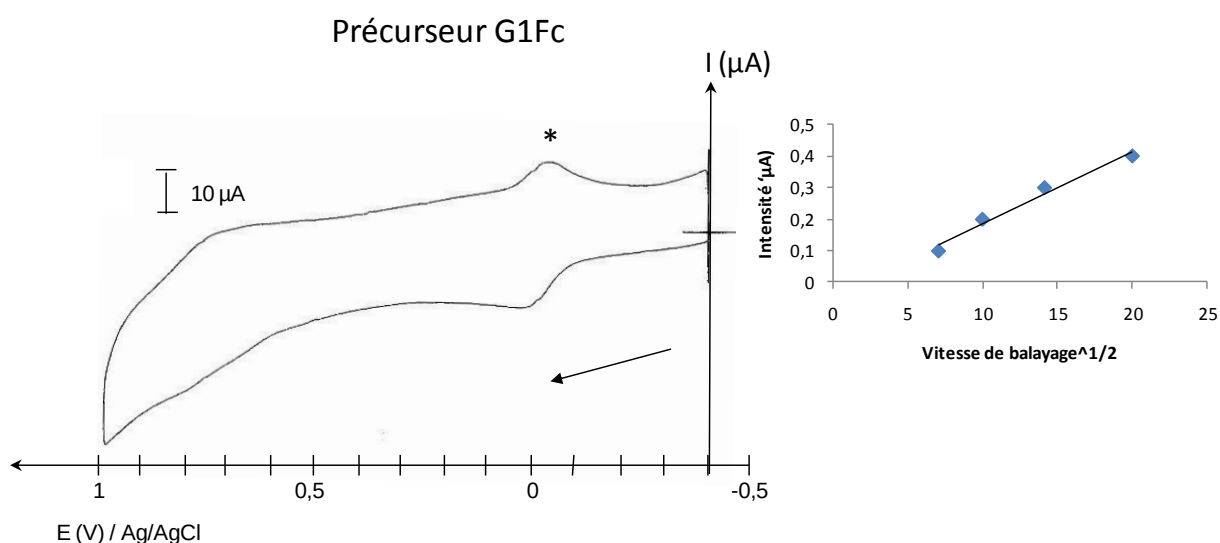


Figure III.4 : CV du précurseur G1 porteur de ferrocène. Solvant : CH_2Cl_2 dégazé, température ambiante, électrode de mesure et contre-électrode : platine, électrode de quasi-référence : Ag/AgCl, référence interne : FcCp_2^* , vitesse de balayage : 0,2V/s.

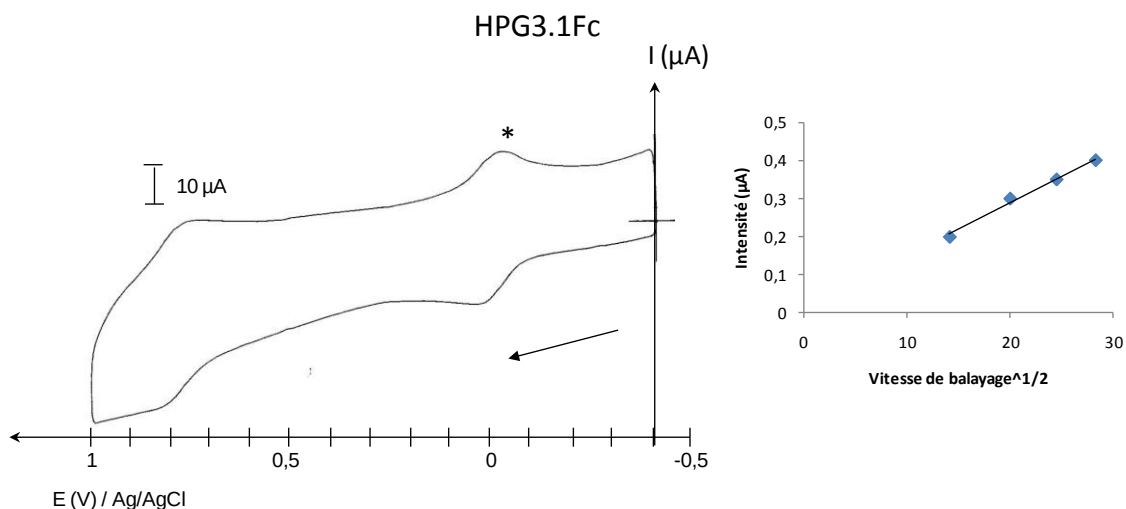


Figure III.5 : CV du HPG3.1 porteur de ferrocène. Solvant : CH_2Cl_2 dégazé, température ambiante, électrode de mesure et contre-électrode : platine, électrode de quasi-référence : Ag/AgCl, référence interne : FcCp_2^* , vitesse de balayage : 0,2V/s.

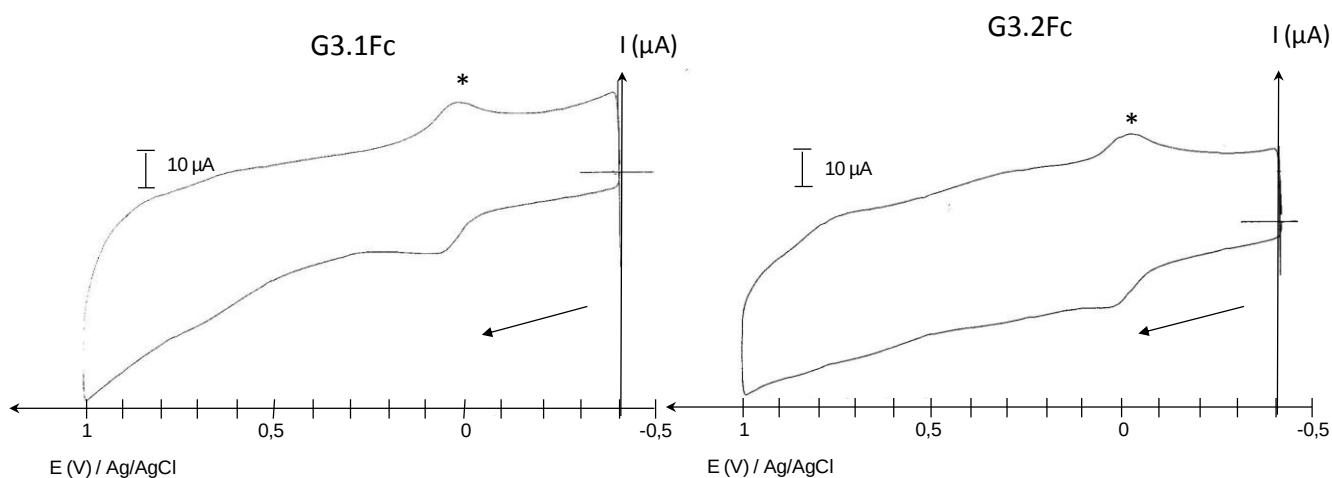


Figure III.6 : CV des G3.1 et G3.2 porteurs de ferrocène. Solvant : CH_2Cl_2 dégazé, température ambiante, électrode de mesure et contre-électrode : platine, électrode de quasi-référence : Ag/AgCl, référence interne : FeCp_2^* , vitesse de balayage : 0,2V/s.

On remarque que le processus rédox est réversible pour tous les échantillons analysés. L'intensité des pics d'oxydation et de réduction sont variables selon les échantillons. Globalement, les échantillons **HPG3.1Fc** ont une réponse électrochimique visible et mieux définie que les **G3.1Fc** et **G3.2Fc**. En effet, pour **HPG3.1Fc** les pics d'oxydation et de réduction sont moins larges que pour les **G3.1Fc** et **G3.2Fc**. Cela indique un meilleur échange électrique des **HPG3.1Fc** à l'électrode. Il semble donc, a priori, que la morphologie des polymères hyperramifiés offre un intérêt pour le greffage de Fc par rapport à une morphologie de type dendritique. Il est à noter que le **HPG3.2Fc** a formé un gel insoluble, et n'a donc pu être analysé.

Le Tableau III.2 regroupe les résultats quantitatifs obtenus pour l'analyse en CV des échantillons.

Tableau III.2 : Résultats obtenus lors des analyses en CV des HPG3Fc et G3Fc. Solvant : CH₂Cl₂ dégazé, température ambiante, électrode de mesure et contre-électrode : platine, électrode de quasi-référence : Ag/AgCl, référence interne : FeCp₂*, vitesse de balayage : 0,2V/s.

Echantillon	N _(OH) ^(a)	$\bar{M}_{n,RMN}$ ^(b) (g/mol)	E _{1/2} ^(c) (mV)	ΔEp ^(d)	$\frac{i_c}{i_a}$ ^(e)	Ne- échangés ^(f)	Rendement du greffage ^(g) (%)
G1Fc	12	67 00	770	50	2,5	0,1	0,5
HPG3.1Fc	24	36 300	780	60	1,8	1	4,0
G3.1Fc	51	73 400	580	70	2	0,57	2,6
HPG3.2Fc	57	74 300	-(g)	-	-	-	-
G3.2Fc	78	120 000	740	50	1,2	3,00	4,0

(a) Calculé avec la relation (1) ; (b) Calculé par la relation (2) ; (c) ΔEp=(Epcathodique-Epanodique)/2 ; (d) ΔEp=(Tension mesurée au pic anodique) – (Tension mesurée au pic cathodique) ; (e) $\frac{i_c}{i_a} = \frac{\text{Intensité du pic anodique (oxydation)}}{\text{Intensité du pic cathodique (réduction)}}$; (f) $Ne^- \text{ échangés} = \frac{\frac{I_{bat}}{C_{bat}}}{\frac{I_m}{C_m}} \times \left(\frac{\bar{M}_{w,bat}}{M_m}\right)^{0,275}$; (g) Calculé : Rendement = Ne-échangés/N(OH) ; (g) Non déterminé car l'échantillon a gélifié.

Ces résultats montrent que le greffage dans les conditions utilisées (température ambiante, THF sec, 48H) n'atteint pas plus de 4%. Cela est très inférieur à ce qui était envisagé. Une solution pour augmenter le taux de greffage serait de travailler à température plus élevée, d'augmenter la dilution du milieu pour limiter la formation d'enchevêtrements des molécules entre elles et les rendre ainsi plus accessibles pour la réaction. Néanmoins, on voit que malgré un processus d'oxydo-réduction plutôt lent (ΔEp>500mV), l'oxydo-réduction est réversible. De légers phénomènes d'adsorption des molécules sur l'électrode se manifestent par un rapport $i_c/i_a > 1$.

Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons montré que le greffage de ferrocène sur des polymères ramifiés de poly(oxyde d'éthylène) est possible en conditions « douces » (température ambiante) mais que le rendement de ce greffage est bas et n'excède pas 4,0%. Cela a été

déterminé par CV qui agit ici comme un outil de dosage des groupements électrochimiquement actifs. Par ailleurs, il est également possible d'utiliser les **HPGFC** et les **GFC** comme batteries moléculaires car la réponse électrochimique obtenue avec ces molécules est réversible, indiquant donc que le processus d'acceptation et de délivrance d'un électron est réversible. Enfin, les phénomènes d'adsorption de ces molécules sur l'électrode, mis en évidence dans ce chapitre permettent également d'envisager leur application pour des électrodes modifiées. Un seul cas de formation de gel insoluble a été constaté par ailleurs.

1. Thompson, M. S.; Vadala, T. P.; Vadala, M. L.; Lin, Y.; Riffle, J. S. *Polymer* **2008**, 49, (2), 345-373.
2. Akiyama, Y.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Bioconjugate Chem.* **2004**, (15), 424-427.
3. Roberts, M. J.; Bentley, M. D.; Harris, J. M. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, 54, (4), 459-476.
4. Zalipsky, S. *Adv. Drug Delivery Rev.* **1995**, 16, (2-3), 157-182.
5. Lapienis, G. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, (9), 852-892.
6. Boisselier, E.; Diallo, A. K.; Salmon, L.; Ornelas, C. t.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, (8), 2729-2742.
7. Astruc, D.; Ruiz Aranzaes, J.; Diallo, A.; Boisselier, E. Novel method for the metathesis of olefines or enymes. WO/2010/040939, 2010.
8. Feng, X.; Taton, D.; Chaikof, E. L.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2009**, 42, (19), 7292-7298.
9. Hirao, T.; Kamigaito, M., Metal-Containing Star and Hyperbranched Polymers. In *Redox Systems Under Nano-Space Control*, Springer Berlin Heidelberg: 2006; pp 233-247.
10. Kojima, C.; Kono, K.; Maruyama, K.; Takagishi, T. *Bioconjugate Chem.* **2000**, 11, (6), 910-917.
11. Gillies, E. R.; Dy, E.; Fréchet, J. M. J.; Szoka, F. C. *Molecular Pharmaceutics* **2005**, 2, (2), 129-138.
12. Boguslavsky, L.; Hale, P. D.; Geng, L.; Skotheim, T. A.; Lee, H.-S. *Solid State Ionics* **1993**, 60, (1-3), 189-197.
13. Bunte, C.; Prucker, O.; König, T.; Rühle, J. *Langmuir* **2009**, 26, (8), 6019-6027.
14. Chuang, C. L.; Wang, Y. J.; Lan, H. L. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 353, (1), 37-44.
15. Hale, P. D.; Lan, H. L.; Boguslavsky, L. I.; Karan, H. I.; Okamoto, Y.; Skotheim, T. A. *Anal. Chim. Acta* **1991**, 251, (1-2), 121-128.
16. Bunte, C.; Rühle, J., Photochemical Generation of Ferrocene-Based Redox-Polymer Networks. In WILEY-VCH Verlag: 2009; Vol. 30, pp 1817-1822.
17. Tan, Q.; Wang, L.; Ma, L.; Yu, H.; Ding, J.; Liu, Q.; Xiao, A.; Ren, G. *J. Polym. Sci. Part B* **2008**, 112, (35), 11171-11176.

Chapitre 4 :

Greffage de ferrocène sur des
particules de
poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
et étude du transfert de charges

Chapitre 4 : Greffage de ferrocène sur des particules de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et étude du transfert de charges.....	157
Introduction.....	161
I. Le PEDOT et ses propriétés de semi-conducteur électronique intrinsèque.....	161
I.1. Généralités.....	161
I.1.a. De l'intérêt du PEDOT en tant que dérivé des poly(thiophène)s.....	161
I.1.b. Les propriétés du PEDOT et son intérêt pour le stockage d'énergie...	162
I.2. Synthèse de particules de PEDOT par polymérisation en dispersion aqueuse.....	163
II. Fonctionnalisation des particules de PEDOT par des groupements ferrocène.....	165
II.1. Stratégie de greffage des groupements ferrocène sur les particules.....	165
II.2. Synthèse du dérivé ferrocényle et réaction sur les particules de PEDOT.....	165
II.3. Analyse du greffage.....	166
II.3.a. Analyses qualitatives du greffage par MET, IRTF et ATG.....	166
II.3.b. Quantification par XPS de la teneur de groupements ferrocène en surface des particules 10% et 30%Fc-g-PEDOT.....	170
III. Mise en évidence du transfert de charges entre le cœur conducteur et les ferrocène périphériques.....	174

III.1. Caractéristiques optiques.....	174
III.2. Mise en évidence du transfert de charges par voltampérométrie cyclique.....	176
Conclusion.....	182

Chapitre 4 : Greffage de ferrocène sur des particules de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et étude du transfert de charges.

Introduction

La découverte en 1977 par Shirakawa, MacDiarmid, et Heeger, des hautes conductivités élevées (de l'ordre de 10^3 S/cm) atteintes avec le polyacétylène à l'état dopé (oxydé)¹, a ouvert la voie à une nouvelle génération de semi-conducteurs organiques, les polymères π -conjugués. Cette découverte, récompensée par un prix Nobel, en 2000, a été source de nombreuses recherches, publications et brevets au cours des 25 dernières années. En effet, la difficile mise en œuvre du polyacétylène (infusible et insoluble dans tout solvant) et sa fragilité lorsque exposé à l'air, a rendu toute tentative de son industrialisation exclue. C'est pourquoi, des recherches actives dans ce domaine ont été menées, pour synthétiser et doper de nouveaux polymères semi-conducteurs. Ainsi ont pu émerger les poly(*para*-phénylène), polypyrrole, polythiophène, polyaniline... et leurs dérivés.

I. Le PEDOT et ses propriétés de semi-conducteur électronique intrinsèque.

I.1. Généralités.

I.1.a. De l'intérêt du PEDOT en tant que dérivé des poly(thiophène)s.

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est un dérivé des polythiophènes (PT). Les polythiophènes, et plus particulièrement, les poly(alkyl-thiophènes) (PAT) sont connus pour leur excellente stabilité thermique et environnementale, leur solubilité dans les solvants usuels, leur facilité de mise en œuvre et leur conductivité élevée à l'état dopé.² Cependant, leur synthèse est délicate car la conductivité résultante du polymère synthétisé dépend de la régiorégularité de l'enchaînement des unités monomères.

En effet, la présence de défauts dans la chaîne polymère, tels les enchaînements irréguliers issus de couplages α - β (cf. Schéma IV.1-a)), a un effet sur la cristallinité du système, donc sur la mobilité des charges et sur la conductivité du matériau. En raison de la structure du monomère 3,4-éthylènedioxythiophène, la formation de couplages α - β est évitée car les positions 3 et 4 sont substituées par les groupements éthylènedioxy-, qui apportent une gêne stérique.³ C'est pourquoi, le PEDOT, en plus de bénéficier des propriétés avantageuses des PAT, a une conductivité plus importante que ceux-ci. De plus, la présence des oxygènes accroît la densité électronique du cycle thiophène. Cela a pour effet de baisser le potentiel d'oxydation de l'EDOT à -450mV,⁴ autorisant plus facilement sa synthèse par voie électrochimique.

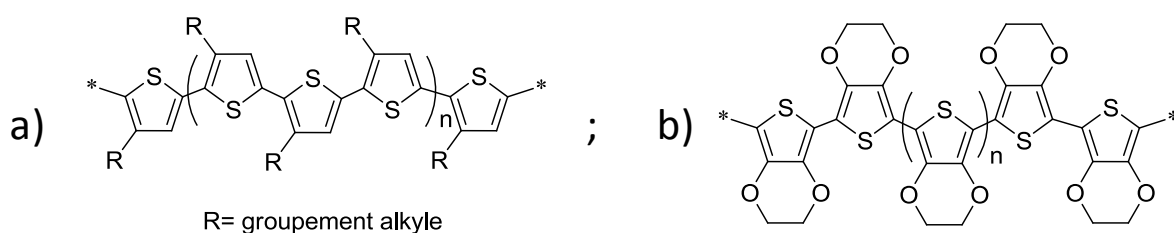


Schéma IV.1 : Schéma a) d'un PAT régiorégulier ; b) d'une chaîne de PEDOT

I.1.b. Les propriétés du PEDOT et son intérêt pour le stockage d'énergie.

Dans la classe des polymères semi-conducteurs électroniques intrinsèques, le PEDOT (Schéma IV.1-b)) tient une place privilégiée puisque c'est l'un des polymères qui montre des propriétés de conduction à l'état dopé et de stabilité les plus importantes, comparé aux polymères issus des mono- et di-alkoxythiophènes non bicycliques. La faible largeur de bande interdite (*bandgap*, de 1,6-1,7 eV)⁵ permet la formation d'un polymère semi-conducteur extrêmement stable pour lequel la conductivité à l'état cationique (jusqu'à 200 S/cm)⁶ est comparable à celle du germanium dopé. Ce polymère présente des caractéristiques de fusibilité et de solubilité qui permettent son industrialisation. C'est ainsi qu'il est commercialisé, (sous sa forme dopée par l'acide polystyrène sulfonique : PEDOT :PSS) sous le nom Baytron® et joue un rôle prépondérant dans les revêtements

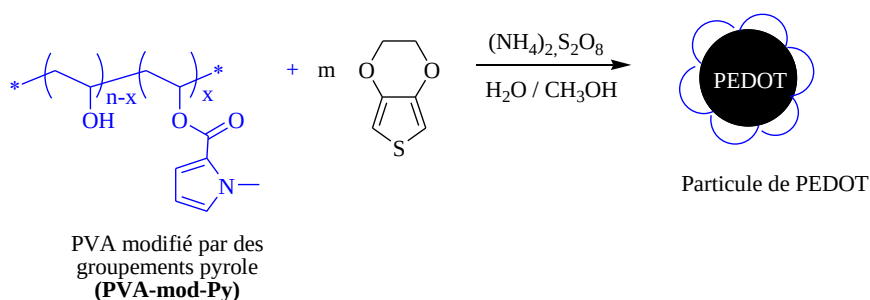
antistatiques et conducteurs, pour des composants électroniques, pour le photovoltaïque et pour la mise au point d'écrans LCD.⁷

En plus des propriétés remarquables énoncées, le PEDOT a un potentiel d'oxydation bas et une excellente stabilité à l'état dopé.³ Après plusieurs cycles d'oxydo-réduction celui-ci ne subit que d'infimes dégradations.⁸ En raison de son relativement faible potentiel d'oxydation (0,1V vs ECS)², le PEDOT s'oxyde en présence d'air.⁹ Des tests ont été menés pour évaluer l'intérêt de l'usage du PEDOT comme outil de stockage d'énergie. Les résultats montrent que ce dernier est capable de stocker 0,75 charge par cycle thiophène et de restituer ces charges à plus de 99% de la quantité initialement stockée.¹⁰ Or, l'approche développée par Astruc et *al.* consiste à développer des molécules capables de stocker et restituer des électrons lors de cycles d'oxydo-réduction.^{11, 12} Nous travaillerons donc avec le PEDOT avec pour objectif de mettre à profit ses propriétés de stockage d'énergie, évaluant ainsi son usage en tant que batterie moléculaire.

I.2. Synthèse de particules de PEDOT par polymérisation en dispersion aqueuse.

Cramail et ses collaborateurs ont récemment publié différentes études¹³⁻¹⁶ relatant la synthèse par polymérisation en dispersion aqueuse de particules de PEDOT de morphologies variées (« doughnuts », vésicules, particules sphériques). Cette expertise dans la synthèse de particules de PEDOT présentant une morphologie contrôlée a initié cette étude visant à utiliser les objets de PEDOT comme supports pour des complexes sandwich réservoirs d'électrons. Nous avons choisi de travailler avec des dérivés de ferrocène capables de subir plusieurs cycles d'oxydo-réduction sans dégradation.¹⁷

La synthèse des particules de PEDOT s'est faite comme suit (Schéma IV.2) : le poly(alcool vinylique) (PVA, $\bar{M}_n = 80\,000\text{g/mol}$), modifié par 5 mol% d'unités pyrrole (PVA-mod-Py), a été utilisé comme stabilisant réactif pour la polymérisation en milieu dispersé (méthanol/eau, 4/1 vol.) de l'EDOT en présence de persulfate d'ammonium.



IV.2 : Schéma de synthèse en dispersion des particules de PEDOT enrobées de PVA.

Par cette synthèse, des particules sphériques sont obtenues, leur taille allant de 20 à 200 nm (cf. Figure IV.1 : clichés MET (haute résolution) ci-après).

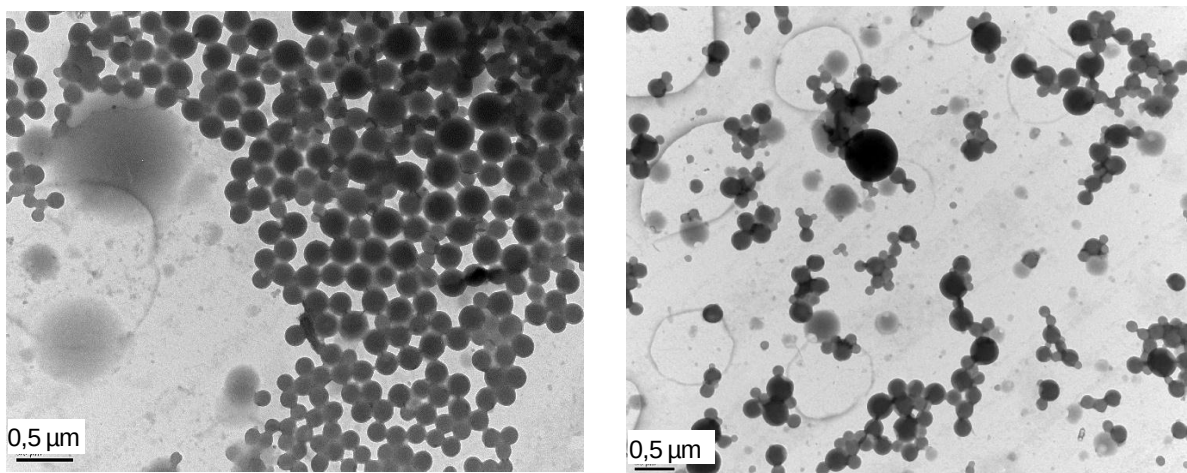


Figure IV.1 : Clichés MET en haute résolution réalisés sur des particules de PEDOT enrobées de PVA, synthétisées en dispersion dans un mélange méthanol/eau (4/1).

Ces particules, recouvertes de PVA présentent une couronne de fonctions OH disponibles (Schéma IV.3), dont le nombre est estimé à $1,5 \cdot 10^{-18}$ mol/particule (calcul en annexe 5), ou $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol pour tout l'échantillon. Ces fonctions assurent la redispersion en solution aqueuse des particules, mais, peuvent aussi être utilisées pour y greffer des groupements ferrocène. C'est la stratégie que nous avons adoptée.

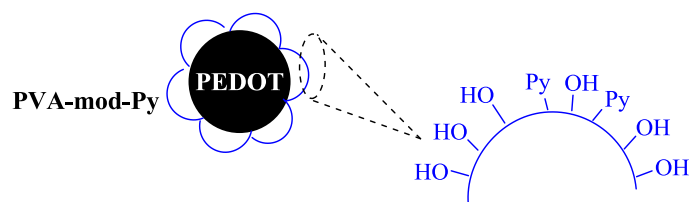


Schéma IV.3 : Schéma de la structure de la surface des particules de PEDOT synthétisées par dispersion.

II. Fonctionnalisation des particules de PEDOT par des groupements ferrocène.

II.1. Stratégie de greffage des groupements ferrocène sur les particules

Comme mentionné plus haut, les particules de PEDOT préparées en présence de l'agent stabilisant réactif PVA-mod-Py, possèdent des fonctions surfaciques hydroxyle. Le greffage de motifs ferrocène (Fc) sur les particules de PEDOT a été possible par une réaction d'estérification mettant en jeu le chlorure de ferrocénoyle sur les fonctions hydroxyle accessibles du PVA (Schéma IV.4).

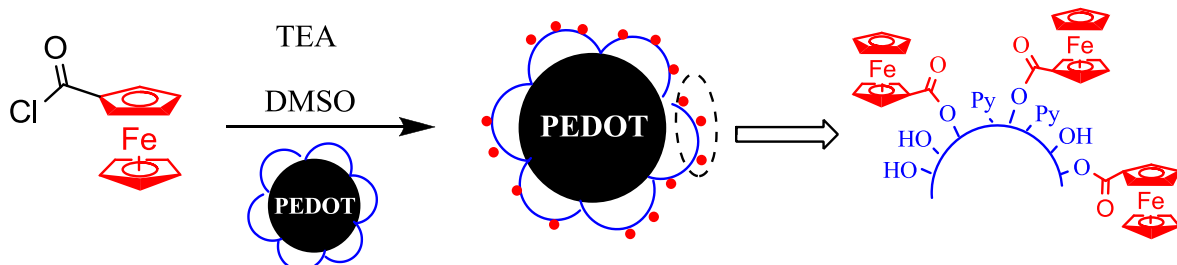


Schéma IV.4 : Schéma du greffage par estérification des chlorures de ferrocénoyle sur la « couronne » de PVA, enrobant les particules de PEDOT.

II.2. Synthèse du dérivé ferrocénoyle et réaction sur les particules de PEDOT

La synthèse du chlorure de ferrocénoyle s'est faite selon la procédure décrite par Tan *and coll.*¹⁸ et a été explicitée au chapitre 3.

La réaction d'estérification entre le chlorure de ferrocénoyle (FcCOCl) et les particules de PEDOT (PVA-*g*-PEDOT) a été réalisée. L'influence de la teneur en groupements ferrocène présents en périphérie des particules a été évaluée en préparant

deux échantillons dans lesquels, 10% ou 30% (molaires) de chlorure de ferrocénoyle ont été utilisés. Le calcul des quantités de ferrocène réellement insérées s'est effectué comme suit :

$$n(\text{FcCOCl à insérer}) = (10\% \text{ ou } 30\%) \times n(\text{OH accessible pour estérification})$$

Comme 5 mol % des OH du PVA sont déjà fonctionnalisés par des groupements pyrrole, l'équation devient :

$$n(\text{FcCOCl à insérer}) = (10\% \text{ ou } 30\%) \times n(\text{PVA}) \times 95\% \times \overline{DP}_{PVA}$$

Deux échantillons ont été dispersés dans le DMSO en présence de triéthylamine (TEA), durant 24 heures. Le choix du solvant s'est porté sur le DMSO car il solubilise les réactifs (chlorure de ferrocénoyle et TEA) mais pas les particules de PEDOT. Ce qui devrait permettre de conserver la morphologie des particules durant la réaction.

Après arrêt de la réaction, on observe la présence de composés insolubles à hauteur de 5wt% (pour l'échantillon contenant 10mol% de chlorure de ferrocénoyle) et 15wt% (pour l'échantillon contenant 30% de chlorure de ferrocénoyle). Les groupements hydroxyle assurant la stabilité des particules dispersées dans le DMSO, plus les espèces ferrocénylées sont greffées sur ces groupements, plus les particules vont devenir instables en solution.

Après séparation, plusieurs purifications ont été mises en œuvre par centrifugation et redispersion, successivement dans le dichlorométhane, puis dans l'éther de diéthyne, pour éliminer les traces de chlorure de ferrocénoyle n'ayant pas réagi. Par suite, les échantillons ont été analysés par différentes techniques.

II.3. Analyse du greffage.

II.3.a. Analyses qualitatives du greffage par MET, IRTF et ATG.

L'analyse par MET à haute résolution nous a permis de voir que les échantillons obtenus à partir de 10% et 30% de chlorure de ferrocénoyle (nommé 10%Fc-g-PEDOT et

30%Fc-g-PEDOT) présentent une morphologie sphérique dont les diamètres vont de 20 à 50nm (Fig IV.2).

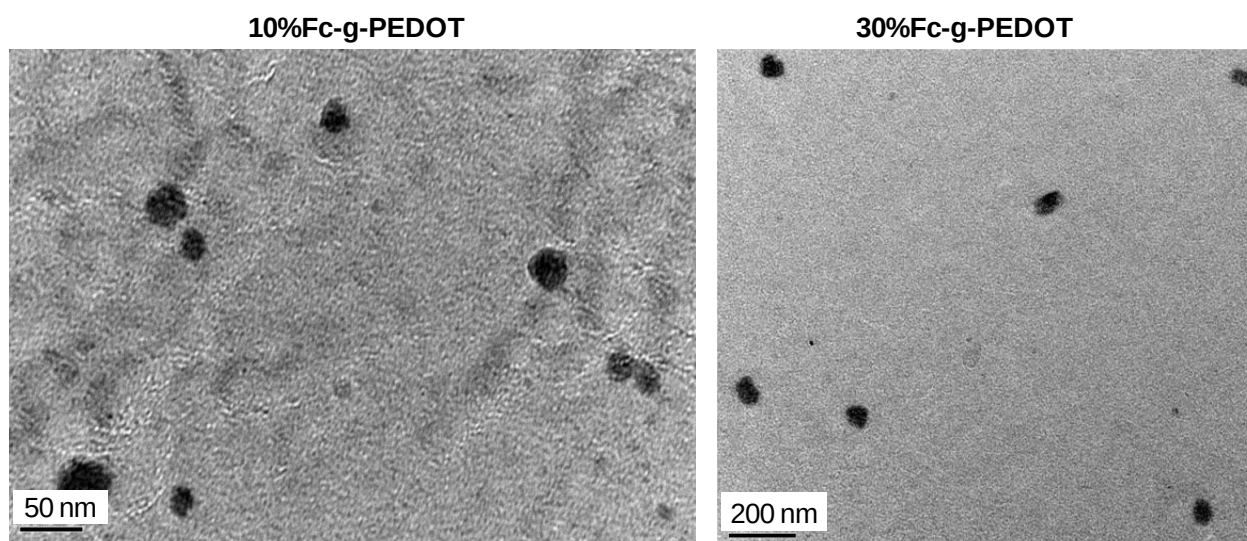


Figure IV.2 : Clichés obtenus par analyse MET des échantillons 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT

De plus, sur les clichés montrés en fig. IV.3, on remarque la présence de points noirs sur les particules greffées. Ces points noirs n'étant pas visibles sur l'échantillon initial de PEDOT (cf. fig IV.1), ils pourraient correspondre à une forte densité de greffage locale de groupements ferrocényle, ceux-ci interagissant avec le faisceau d'électrons envoyé par le faisceau du microscope.

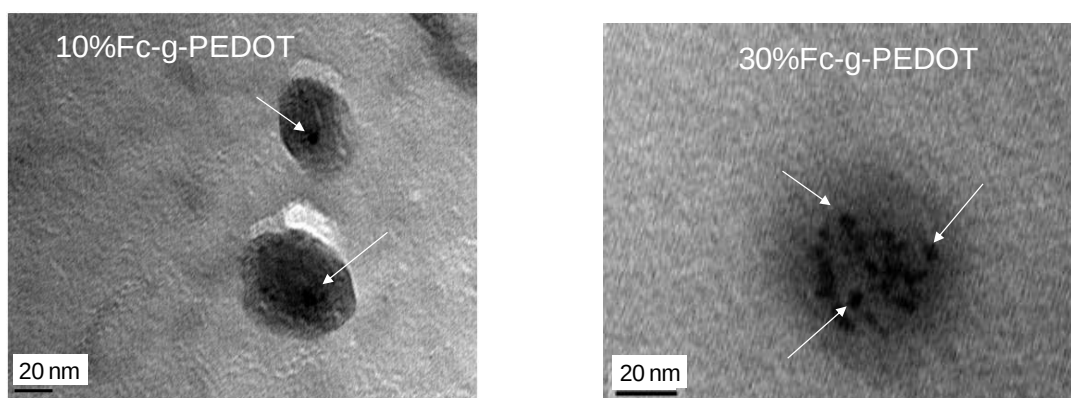


Figure IV.3 : Clichés obtenus par analyse MET en haute résolution des échantillons 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT

Les objets fonctionnalisés par des ferrocène ont été analysés par ailleurs par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en dispersant les particules séchées dans des matrices de KBr. Les spectres obtenus sont présentés ci-après (fig. IV.4).

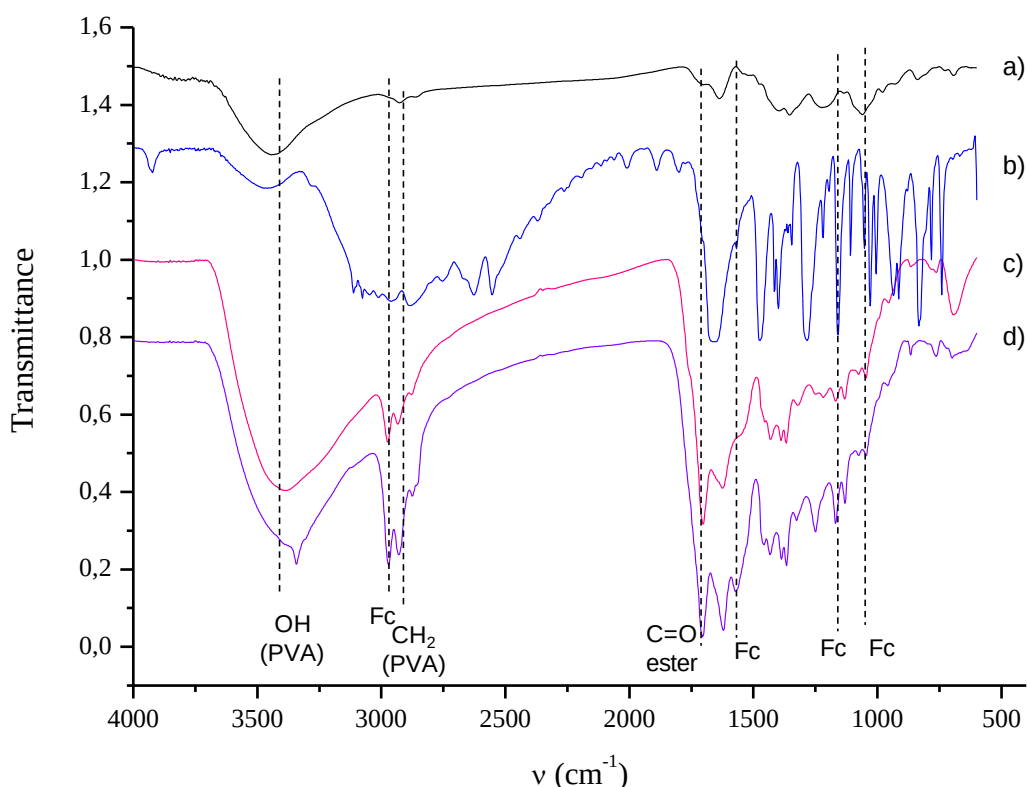


Figure IV.4 : Superposition de spectres FTIR des (a) PVA-g-PEDOT, (b) acide carboxylique du ferrocène, (c) 10%Fc-g-PEDOT et (d) 30%Fc-g-PEDOT

La présence de pics à 1703cm^{-1} et 1705cm^{-1} (respectivement 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT) correspondent à l'élongation de la liaison C=O de groupes esters. Ce pic d'absorption, absent pour l'échantillon de PVA-g-PEDOT, atteste du succès de la réaction d'estérification pour le greffage des espèces ferrocénylées sur les particules. De plus, les particules greffées présentent des bandes d'absorption à 2970, 1699, 1167 et 958cm^{-1} correspondant aux vibrations des différentes liaisons des groupements ferrocène greffés.¹⁹ Enfin, la structure chevelue des particules de PEDOT, est bien conservée après ce greffage car les échantillons présentent des bandes d'absorption à 3390 et 3369cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison O-H, et à 2927 et 2931cm^{-1} , celles-ci correspondant à la vibration de la liaison C-H des groupements CH_2 du PVA. L'absence de bande d'absorption

correspondant à la bande C=O de l'acide carboxylique dans les spectres (c) et (d) montre l'absence d'espèces hydrolysées non greffées sur ces échantillons.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) de 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT montre que le greffage des espèces ferrocénylées sur les particules PVA-g-PEDOT augmente leur résistance thermique. En effet, il est visible, Figure IV.5, que les systèmes 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT ont une température de dégradation située à environ 450°C alors que les particules de PVA-g-PEDOT se dégradent à environ 370°C ($\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$). On constate que les courbes de dégradation thermique se décalent vers les températures élevées, montrant la résistance thermique accrue des particules greffées. De plus, comme attendu, après greffage des ferrocène sur les particules, la proportion de résidu après dégradation de 10% et 30%Fc-g-PEDOT est supérieure à celle de PVA-g-PEDOT. Ces faits sont en accord avec ce qui est couramment observé lors du greffage de ferrocène sur des polymères.^{20, 21}

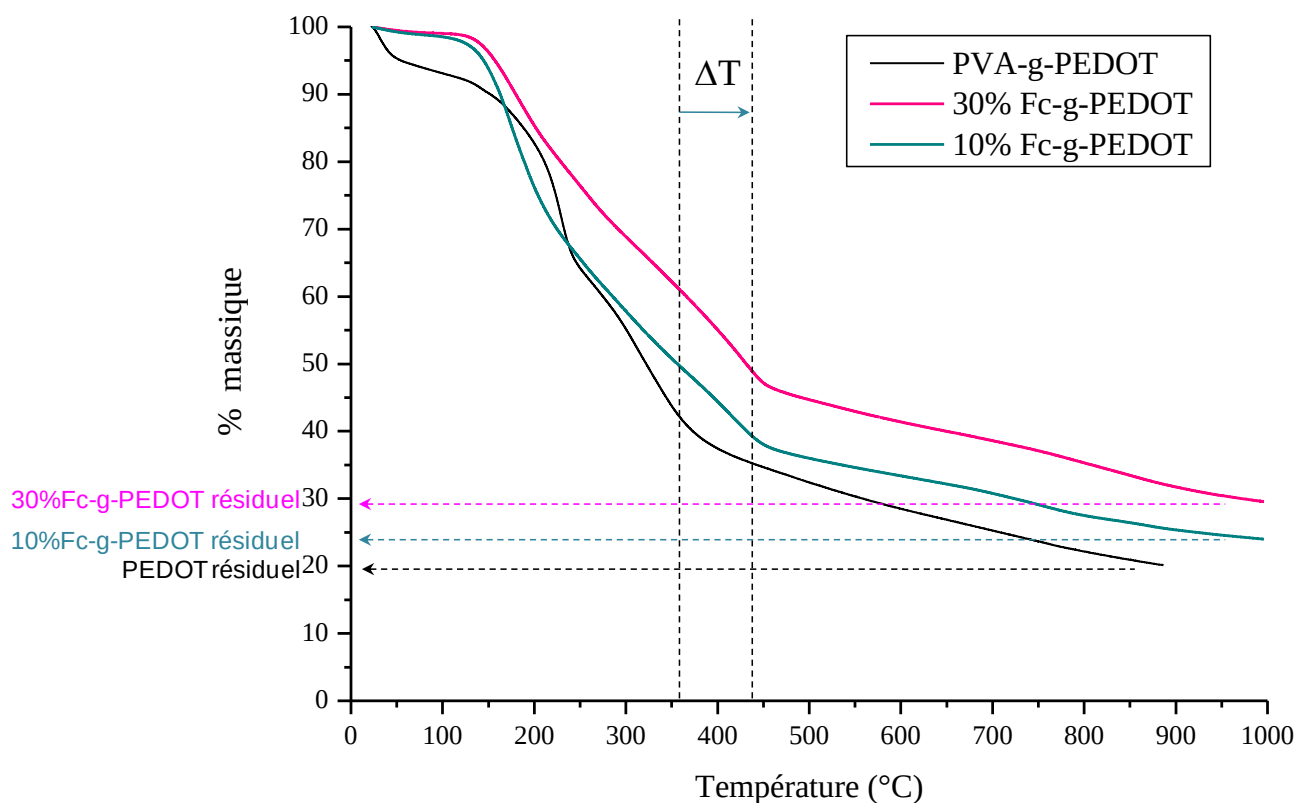


Figure IV.5 : Superposition de spectres en ATG des PVA-g-PEDOT, 10%Fc-g-PEDOT, 30%Fc-g-PEDOT

Ainsi, les analyses menées sur les échantillons nous ont permis de déterminer l'occurrence du greffage. Dans le prolongement de ces caractérisations des particules de PEDOT greffées par des ferrocène, des analyses quantitatives ont été menées pour essayer de quantifier le taux de greffage exact.

II.3.b. Quantification par XPS de la teneur de groupements ferrocène en surface des particules 10% et 30%Fc-g-PEDOT.

L'analyse par microscopie photoélectronique à rayons X (XPS) nous a permis de corréler les résultats obtenus par ATG et IRTF dans la mesure où elle permet de quantifier (en pourcentage atomique) la composition chimique de surface des échantillons analysés.²² Le principe de cette analyse réside dans l'émission de photons monochromatiques par une source (la plupart du temps, $AlK\alpha$ ou $MgK\alpha$) dont la profondeur de pénétration dans l'échantillon analysé va de 2 à 10 nm. Par effet photoélectronique, ces photons interagissent avec les atomes de surface de la région analysée, provoquant l'émission d'électrons dont l'énergie cinétique dépend de l'énergie de liaison de l'orbitale atomique de l'électron émis par l'atome, de l'énergie du photon incident et d'un facteur de fonction du spectromètre utilisé. Les résultats de l'analyse des particules PVA-g-PEDOT, 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT sont rassemblés Figure IV.6.

Les analyses XPS des échantillons 10% et 30%Fc-g-PEDOT ont été réalisées en utilisant le magnésium comme source monochromatique de rayons X : $MgK\alpha$, dont l'énergie est de 1253,6 eV. Cette source est couramment utilisée pour l'analyse de matériaux peu conducteurs, tandis que l'aluminium ($AlK\alpha$) est utilisé pour celle de matériaux conducteurs. Le PVA-g-PEDOT a pu être analysé par ces deux sources car il présente un caractère conducteur suffisamment significatif pour que les atomes (de sa surface à une profondeur de l'ordre de $\sim 10^{-10}$ m) soient ionisés par les photons émis par la source $AlK\alpha$ d'énergie 1486,6 eV.

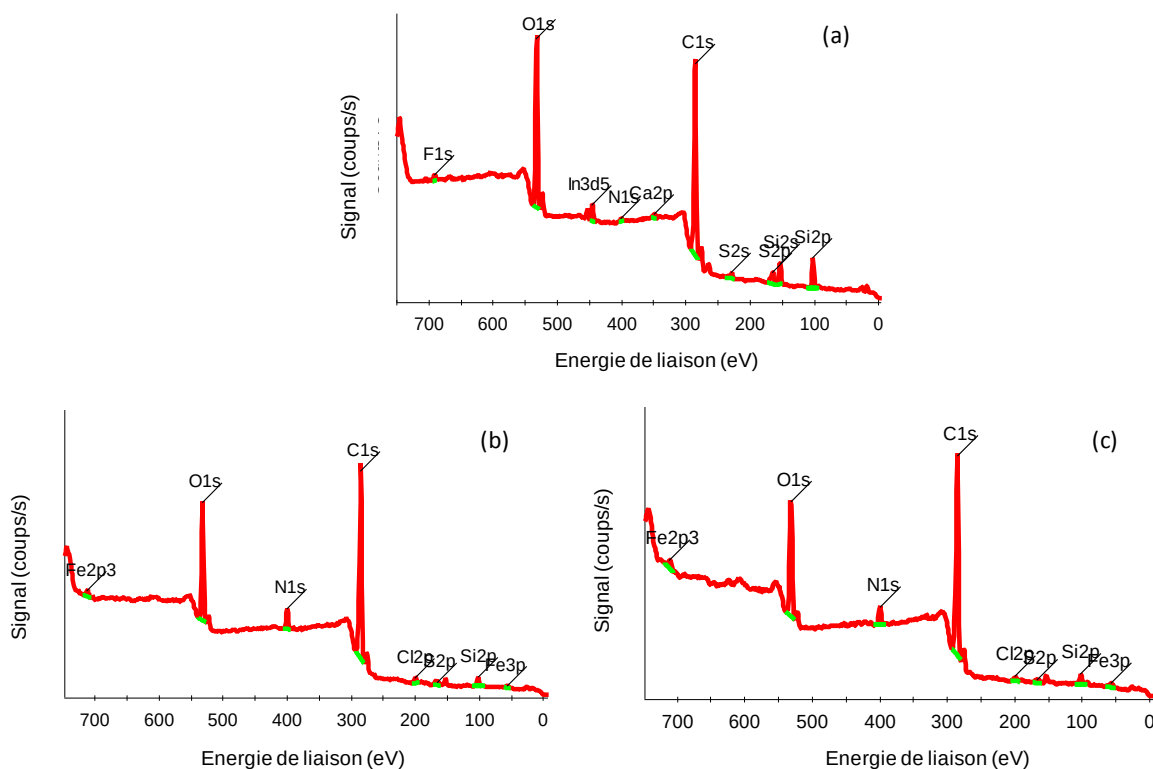


Figure IV.6 : Spectres XPS de (a) PVA-g-PEDOT, (b) 10%Fc-g-PEDOT, (c) 30%Fc-g-PEDOT.

Le fait que 10% et 30%Fc-g-PEDOT ne puissent être analysés par la source AlK α du fait de leur caractère moins conducteur montre que la présence de groupements ferrocène en périphérie des particules a un effet électrique sur le cœur constitué de PEDOT. C'est pourquoi, pour des raisons de cohérence, les résultats présentés pour les 3 échantillons ont été réalisés par la source MgK α .

Dans la littérature, l'analyse du PEDOT donne des spectres dont les signaux proviennent des couches C 1s, O 1s, N 1s, S 2s et S 2p.¹⁴ Après étalonnage sur le signal du carbone 1s à 284,6 eV, comme prévu, nous retrouvons sur l'échantillon de PVA-g-PEDOT des signaux identiques (quelques impuretés sont présentes également). Les spectres pour chaque échantillon sont montrés en ANNEXE. Les 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT présentent les signaux observés pour PVA-g-PEDOT confirmant ainsi que leur structure en surface n'a pas été modifiée par la réaction d'estérification lors du greffage des ferrocène. De plus, on observe pour ces deux échantillons la présence des pics correspondants aux

niveaux $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$ de l'atome de fer, aux valeurs 709,7 eV ($2p^{3/2}$) et 723,27 eV ($2p^{1/2}$) (fig. IV.7). La valeur qui correspond au niveau Fe $2p^{1/2}$ est moins précise pour 10%Fc-g-PEDOT car la teneur surfacique en groupements Fc est plus faible : les signaux de Fe2p se confondent dans le bruit de fond. L'écart de 13,57eV entre les niveaux $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$ est en accord avec ce qui est observé pour le ferrocène.²³ Les valeurs ainsi obtenues sont caractéristiques du groupement ferrocène ainsi que rapporté dans la littérature.²²

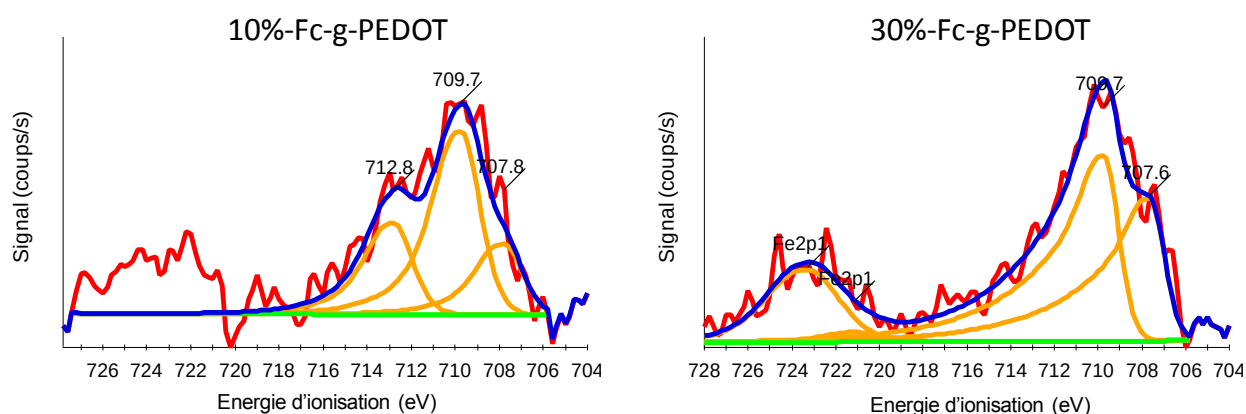


Figure IV.7 : Spectres déconvolués des signaux Fe2p des 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT.

Dans la mesure où l'analyse des résultats précédents n'a pas signalé la présence de précurseurs chlorure de ferrocénoyle résiduels libres, la présence des signaux correspondant au Cl 2p dans les spectres IV.6-(b) et IV.6-(c) semble être due à la réaction de greffage. En effet, la réaction d'estérification du chlorure de ferrocénoyle s'accompagne de la libération d'une molécule de HCl (captée par le TEA). Enfin, la présence du signal Si 2p provient de résidus de verrerie. En effet, les échantillons avant analyse ont été séchés à l'étuve à vide pour ôter les traces d'éther de diéthyne. Après séchage, nous avons constaté que les particules ont adhéré au support solide en verre. Ainsi, l'extraction de l'échantillon s'est faite en grattant la paroi du flacon utilisé, d'où la présence de ces pics. Ces différentes impuretés n'interviennent pas dans les performances des systèmes comme nous allons le montrer par la suite.

Une quantification de la teneur en chacun des atomes présents en surface des échantillons est possible par cette technique. Le Tableau IV.1 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV.1: Quantification par XPS de la teneur atomique de surface des PVA-*g*-PEDOT, 10%Fc-*g*-PEDOT et 30%Fc-*g*-PEDOT (% atomique, source de rayons X : Mg, Ep=40eV, correction Scofield) : 5 à 10% d'incertitude sur la valeur absolue.

Echantillon	C	O	S	Fe	Autres
PVA- <i>g</i> -PEDOT	61,5 ± 3,0	25,0 ± 1,2	2,7 ± 0,13	-	N: 0,9
10%Fc- <i>g</i> -PEDOT	71,1 ± 3,5	19,1 ± 0,95	1,5 ± 0,07	0,6 ± 0,03	N: 4,4 Cl: 0,9
30%Fc- <i>g</i> -PEDOT	71,8 ± 3,5	19,0 ± 0,95	1,2 ± 0,06	0,9 ± 0,04	N: 3,6 Cl: 0,8

On remarque que la teneur en surface des particules de PVA-*g*-PEDOT présente une proportion en atomes de carbone et d'oxygène bien plus importante que celle en atomes de soufre. Cela est dû à la structure des particules chevelues, constituées d'un cœur de PEDOT et d'une surface de PVA. Un calcul rapide montre qu'une unité monomère de PEDOT visible par XPS est entourée de 5 à 7 unités de PVA (calculs développés en ANNEXE). Comme attendu, la teneur en groupements ferrocène présents sur les échantillons après greffage suit la teneur en entités ferrocéniques introduites dans le milieu. Cependant, on remarque que la teneur en atomes de fer présente en surface de 10%Fc-*g*-PEDOT est de 0,6% et celle présente en surface de 30%Fc-*g*-PEDOT est de 0,9%. Le ratio entre ces deux valeurs est de 1,5. Cela signifie que le greffage a été incomplet. Ce résultat est en accord avec la formation de précipité au cours de la réaction d'estérification, ainsi que la présence d'espèces ferrocéniques non greffées éliminées lors des étapes de purification.

Bien que la réaction d'estérification n'ait pas été quantitative, la technique XPS permet de quantifier la composition surfacique des particules avant et après greffage. Ainsi, les particules 10%Fc-*g*-PEDOT présentent à leur surface en moyenne 0,6% de ferrocène et

les particules 30%Fc-*g*-PEDOT ont leur surface couverte à 0,9% de ferrocène. Cela revient à dire que la quantité de Fc présente sur une particule 10%Fc-*g*-PEDOT est de l'ordre $7,8.10^{-21}$ mol (annexe) et celle présente sur une particule 30%Fc-*g*-PEDOT est de l'ordre de $1,3.10^{-20}$ mol.

Le but de notre étude est d'évaluer l'usage possible des particules greffées pour une application comme batteries moléculaires et d'étudier l'influence du cœur conducteur sur les propriétés des ferrocène périphériques.

III. Mise en évidence du transfert de charges entre le cœur conducteur et les ferrocène périphériques.

Cette partie est destinée à évaluer les particules greffées pour leur utilisation comme batteries moléculaires. Afin d'étudier ou de mettre en évidence des interactions entre les cœurs de PEDOT et les groupements ferrocéniques en surface des objets sphériques, nous avons procédé à des analyses par spectroscopie UV/visible et par voltampérométrie cyclique (CV).

III.1. Caractéristiques optiques.

L'analyse par spectroscopie UV/Visible des polymères conducteurs renseigne sur leurs caractéristiques électroniques.⁴ Les Figures IV.8 et IV.9 représentent les spectres de fluorescence des PVA-*g*-PEDOT, 10%Fc-*g*-PEDOT, 30%Fc-*g*-PEDOT et du ferrocène, à respectivement $\lambda_{exc} = 517$ nm et $\lambda_{exc} = 450$ nm, dans le DMSO, à température ambiante. Ce solvant a été choisi car il permet la conservation de la morphologie des échantillons, évitant ainsi tout phénomène de dissolution ou d'agrégation supplémentaire du PEDOT.

Les résultats sont présentés ci-après :

1) Nous avons soumis les échantillons à $\lambda_{exc} = 517$ nm (longueur d'onde d'absorption maximale du PEDOT) et avons observé l'émission des différents échantillons. La Figure IV.98 montre que lorsque excitées à cette longueur d'onde, les particules PVA-*g*-

PEDOT fluorescent à environ, $\lambda_{\text{ém}} (\text{PVA-g-PEDOT}) \approx 600 \text{ nm}$. Une telle émission n'a pas été observée dans le cas des échantillons de Fc-g-PEDOT et de ferrocène seul.

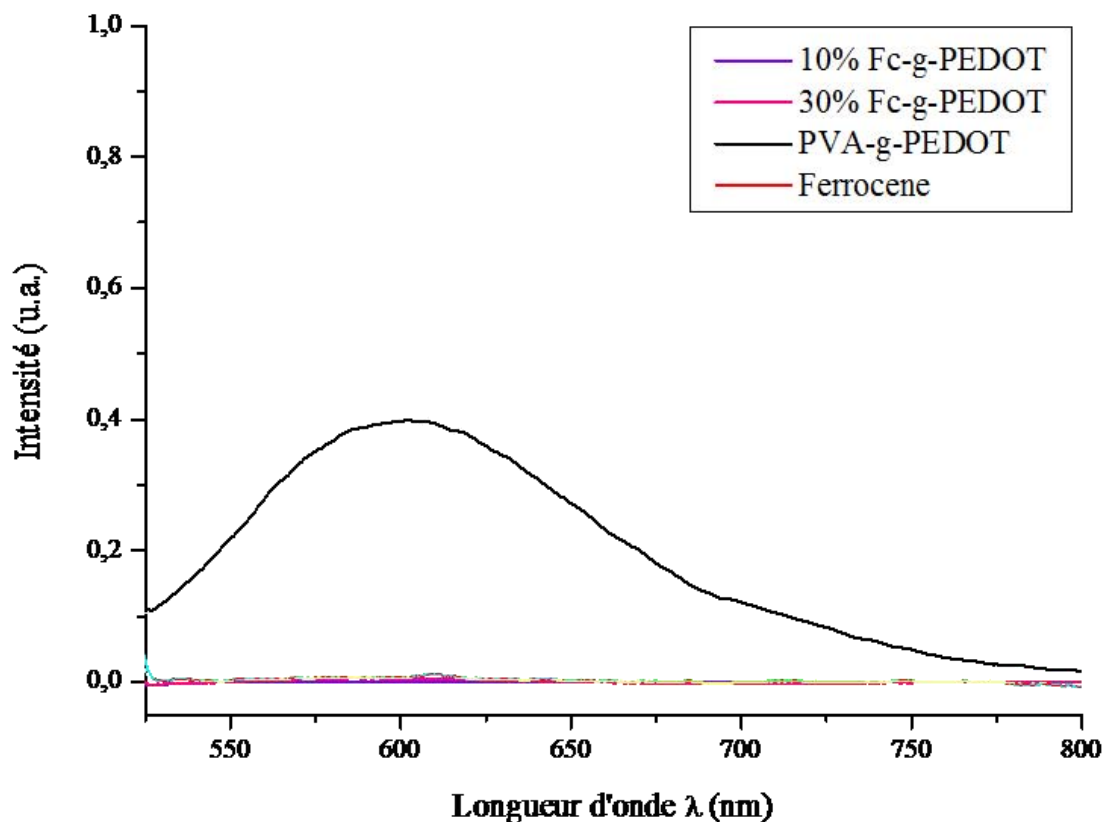


Figure IV.8 : Spectres de fluorescence des PVA-g-PEDOT, ferrocène, 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT, lorsque irradiés à $\lambda_{\text{exc}} = 517 \text{ nm}$.

2) Nous avons soumis les échantillons à une longueur d'onde d'excitation de $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ correspondant au maximum d'absorption du ferrocène (Figure IV.10). Dans ce cas, on remarque que, bien que PVA-g-PEDOT et les ferrocène émettent chacun à environ $\lambda_{\text{ém}} (\text{PVA-g-PEDOT}) \approx 550 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{ém}} (\text{Fc}) \approx 570 \text{ nm}$, les particules 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT émettent faiblement à environ 520 nm.

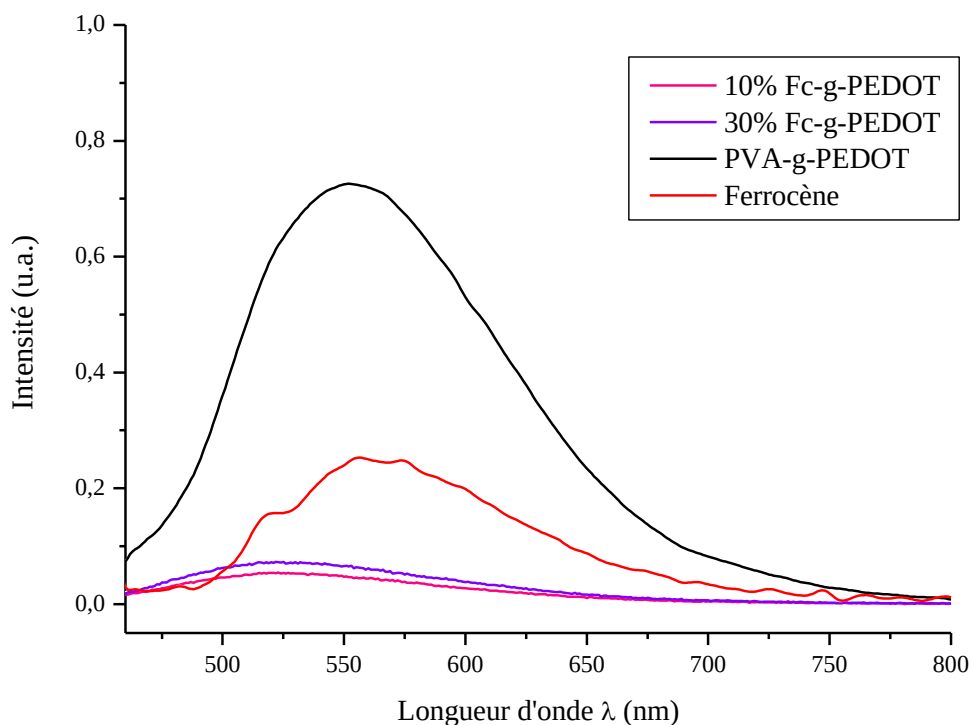


Figure IV.9 : Spectres de fluorescence des PVA-g-PEDOT, ferrocène, 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT, lorsque soumis à $\lambda_{exc} = 450$ nm.

Ces différents facteurs amènent à la conclusion qu'un transfert électronique entre l'état photoexcité du PEDOT et les ferrocène périphériques des particules 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT existe. Ce type de transfert atteste d'une communication électronique²⁴⁻²⁶ intervenant entre le « cœur » de PEDOT et « l'écorce » constituée de PVA sur lequel sont greffés des groupements ferrocène. Ce transfert électronique a été caractérisé plus avant par voltampérométrie cyclique (CV).

III.2. Mise en évidence du transfert de charges par voltampérométrie cyclique.

Afin d'évaluer la capacité des particules greffées à servir de batteries moléculaires, des analyses de CV ont été menées. Les particules ont été dispersées dans du DMSO et/ou dans du dichlorométhane, anhydres et désoxygénés (l'oxygène a été remplacé par de l'azote). La contre-électrode et l'électrode de travail sont en platine, l'électrode de quasi-référence est Ag/AgCl, l'électrolyte support utilisé est le tétrabutylammonium

hexafluorophosphate, $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ à 0,1M. Dans la mesure où l'électrode Ag/AgCl présente une réponse dont les valeurs de potentiels dépendent des conditions expérimentales, les valeurs présentées dans cette partie sont celles des potentiels externes mesurés, et sont donc entachées d'une incertitude uniquement due aux conditions expérimentales. Les tentatives d'introduction d'une référence interne aux échantillons se sont soldées par un échec puisque chaque référence utilisée (décaméthylferrocène (Cp_2^*), ferrocène) aboutissait soit à la passivation et la disparition du signal de Cp_2^* par réaction avec les particules de PEDOT, soit, lorsqu'aucun signe de passivation n'était visible, l'utilisation du ferrocène présentait une réponse électrochimique trop proche du domaine de réponse des échantillons.

Pour l'analyse des particules PVA-*g*-PEDOT dispersées dans le DMSO, nous avons travaillé en réduction de 1V à -1,5V (cf. fig.IV.13). La Figure IV.10 montre que les particules PVA-*g*-PEDOT présentent deux larges pics de réduction le premier s'étend de 0 à -0,2V et le deuxième s'étend de -0,8 à -1,2V. Le pic d'oxydation est difficile à distinguer, et se situe autour de -0,5V. Le système ne semble pas réversible. L'oxydation se fait avec un décalage d'environ 0,3V vers les potentiels cathodiques. De plus, l'électrode est passivée lors de l'oxydation puisque le courant anodique est supérieur au courant cathodique et qu'un plateau est observé aux valeurs de potentiels élevés. Enfin, les particules de PVA-*g*-PEDOT montrent une électroactivité allant jusqu'à des potentiels élevés. La difficulté pour distinguer les pics d'oxydo-réduction de ces particules vient du fait que celles-ci sont dispersées dans un solvant : elles ont tendance à passiver l'électrode car les échanges électroniques avec celle-ci se font moins rapidement que ce qui est couramment observé pour un film de PEDOT électroformé (dans le cas d'une électrode modifiée).^{7, 27-30}

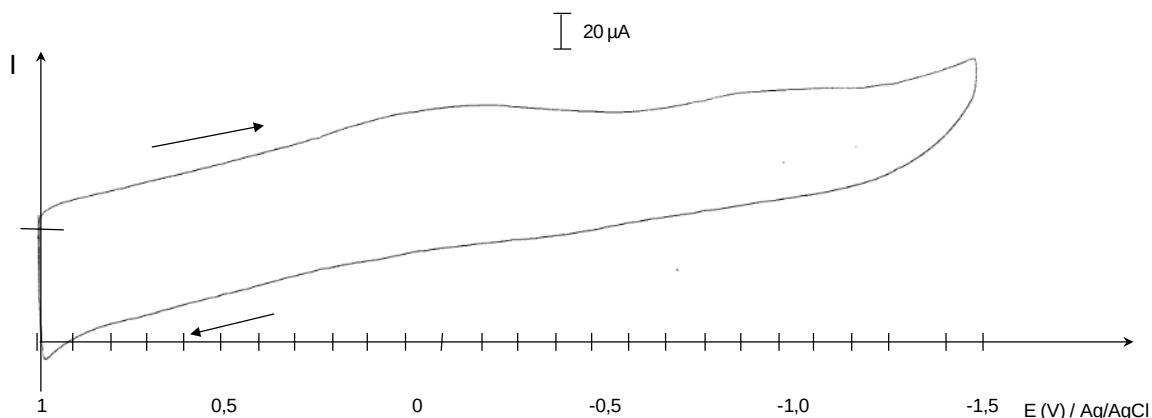


Figure IV.10 : Analyse par voltampérométrie des particules PVA-g-PEDOT dispersées dans le DMSO. Température : 20°C, électrolyte support : [Bu4N][PF6] 0,1M, électrode de travail et contre électrode : Pt, électrode de référence : Ag/AgCl, vitesse de balayage : 0,400V/s.

La morphologie des PVA-g-PEDOT de type cœur-écorce peut influencer les réactions d'oxydo-réduction. Ainsi, bien que les particules soient insolubles dans le DMSO, certaines particules peuvent se trouver dans la couche de diffusion à la surface de l'électrode et induire une réponse électrochimique lors de la réduction du cœur de PEDOT. Or, les changements électrochimiques au sein des polymères conducteurs provoquent des changements morphologiques : lorsqu'un courant est appliqué, le cœur PEDOT gonfle, ce qui entraîne des différences de solubilité du système dans le DMSO. Lors du balayage vers des potentiels oxydants, un processus de relaxation prend place, et on assiste alors à un comportement hystérétique au niveau de la réponse électrochimique, entraînant une passivation de l'électrode. Enfin, la largeur des pics d'oxydo-réduction est caractéristique de l'utilisation d'un polymère semi-conducteur. En effet, la synthèse du PEDOT se fait en dispersion avec une certaine dispersité des longueurs de chaînes. Or le potentiel d'oxydo-réduction des chaînes dépend de leur longueur et de leur environnement électrochimique. Les potentiels de réduction ou d'oxydation sont larges car constitués des réponses électrochimiques de chacune des chaînes constituant les particules.^{7, 27-30}

L'analyse des particules greffées par des groupements ferrocène s'est effectuée dans les mêmes conditions. La Figure IV.11 montre le comportement électrochimique des particules 10%Fc-g-PEDOT dispersées dans le dichlorométhane.

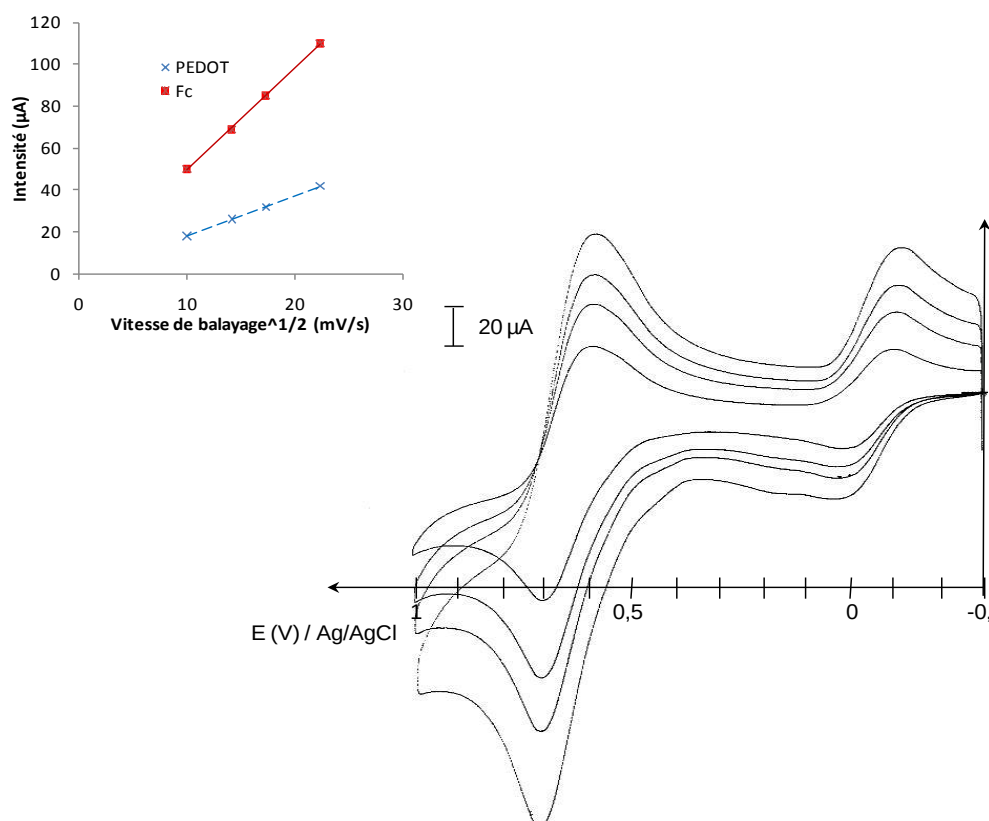


Figure IV.11 : Analyse par voltampérométrie des particules 10% Fc-g-PEDOT dispersées dans le dichlorométhane. Température : 20°C, électrolyte support : $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ 0,1M, électrode de travail et contre électrode : Pt, électrode de référence : Ag/AgCl, vitesses de balayage : 0,100V/s, 0,200V/s, 0,300V/s et 0,500V/s

La Figure IV.11 montre que la fenêtre de potentiels balayés a été réduite et parcourt des potentiels allant de -0,3 à 1,0V vs Ag/AgCl, ceci, dû à un déplacement positif des potentiels d'oxydation. En effet, la première vague d'oxydation apparaît à environ -0,07V vs Ag/AgCl. Celle-ci est attribuée à la contribution du cœur semi-conducteur de PEDOT. Une seconde vague d'oxydation est visible à 0,55V vs Ag/AgCl et est attribuée à la contribution des ferrocène greffés sur les particules. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé par Brisset et *al.* lors de l'étude d'un copolymère constitué de PEDOT-*g*-(Fc-mod-PEDOT) électropolymérisé à la surface d'une électrode. Dans cette étude, chacune des contributions (*vide infra*) a été identifiée par les auteurs.³¹ De même, Randriamahazaka et *al.*²⁷ ont caractérisé par voltampérométrie cyclique une électrode modifiée par un film de PEDOT électropolymérisé, dans une solution contenant des ferrocène. Les transferts de charges ont été mis en évidence et l'apparition d'une vague réversible attribuée au ferrocène a été notée.

De même, une seconde vague réversible attribuée à la contribution du PEDOT a été identifiée. La Figure IV.11 révèle que dans notre étude, ces deux contributions ont été identifiées et chacun des phénomènes rédox observés présente un caractère réversible. En effet, des phénomènes de passivation de l'électrode de travail ne sont visibles que pour des vitesses de balayage supérieures à 300mV/s.

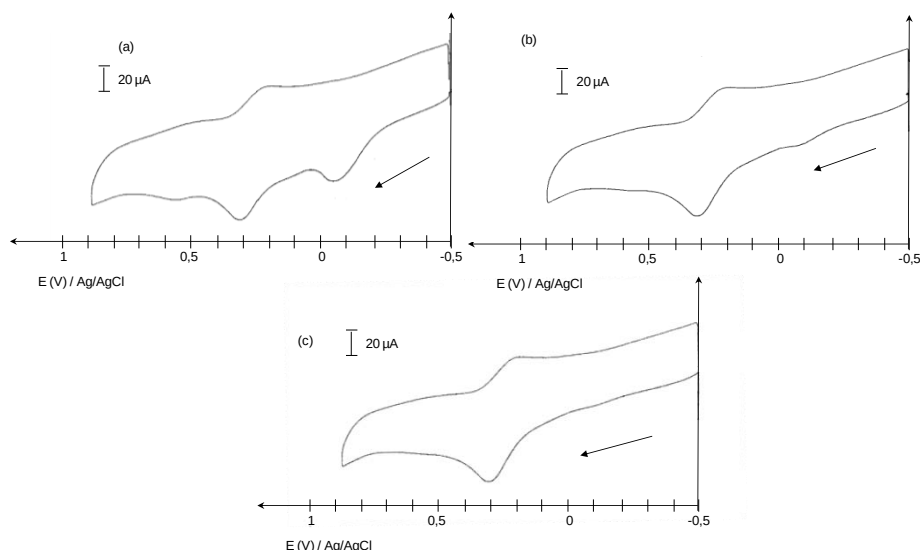


Figure IV.12 : Analyse par voltampérométrie des particules 10% Fc-g-PEDOT dispersées dans le DMSO. (a) premier cycle, (b) deuxième cycle et (c) troisième cycle. Température : 20°C, électrolyte support : $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ 0,1M, électrode de travail et contre électrode : Pt, électrode de référence : Ag/AgCl, vitesse de balayage : 0,400V/s.

Ces particules dispersées dans le DMSO anhydre présentent deux vagues d'oxydation, respectivement à -0,05V vs Ag/AgCl et 0,3V vs Ag/AgCl, et une seule vague de réduction à 0,25V vs Ag/AgCl, correspondant à la réduction de l'ion ferricinium dont le couple ferrocène/ferricinium a un potentiel moyen $E_{p1/2} \approx 0,27\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ (cf. Fig. IV.12).

Ces pics sont plus larges que les pics d'oxydo-réduction couramment observés pour le ferrocène. Cela est dû à une passivation partielle de l'électrode. Une vague d'oxydation du PEDOT, observée à -0,05V vs Ag/AgCl, est irréversible et moins large que dans le cas PVA-g-PEDOT. La modification de la largeur des vagues d'oxydo-réduction et de la valeur des potentiels d'oxydo-réduction du PEDOT pour 10%Fc-g-PEDOT indique une possible interaction électronique entre les états d'oxydo-réduction du PEDOT et du ferrocène. Les Figures IV.12-(b) et IV.12-(c) montrent que la première vague d'oxydation apparue lors du

premier balayage (Fig. IV.12-(a)) disparaît progressivement lors des balayages successifs de potentiels. Cette hystérèse confirme l'hypothèse selon laquelle cette première vague d'oxydo-réduction est due à la contribution du PEDOT. Elle s'explique par des phénomènes de relaxation électronique intervenant dans la matrice de la particule lors des transferts de charges entre chacun des multiples sites rédox constituant le cœur semi-conducteur. En effet, au sein de la particule, les charges peuvent être échangées avec l'électrode (apparition de pics d'oxydation ou de réduction) ou avec les chaînes polymères adjacentes (atténuation du pic).³²

L'étude par voltampérométrie cyclique de 30%Fc-*g*-PEDOT est présentée sur la Figure IV.13. Celle-ci montre deux oxydations irréversibles. Ce résultat est observé tant dans le DMSO (IV.13-(a)) que dans le dichlorométhane (IV.13-(b)). Ces vagues sont identifiées comme précédemment : la première oxydation est attribuée à la contribution du PEDOT alors que la seconde oxydation est celle de ferrocène en groupement ferricinium. Cependant, le fait que la vague de réduction du ferricinium (en ferrocène) ne soit pas visible montre que le PEDOT est oxydé rapidement (échelle électrochimique) par les cations ferricinium près de l'électrode. Ce phénomène montre qu'une interaction électrochimique entre le cœur de PEDOT et « l'écorce » contenant des groupements ferrocène existe et se manifeste par un échange de charges à l'échelle intramoléculaire. Ce transfert de charges a pour conséquence la disparition totale des vagues de réduction du PEDOT et du ferrocène. Par conséquent, le système 30%Fc-*g*-PEDOT n'est pas exploitable en tant que batterie moléculaire, alors que le système 10%Fc-*g*-PEDOT dont la réversibilité et la stabilité électrochimiques ont été démontrées dans le dichlorométhane, est potentiellement utilisable pour une application comme batteries moléculaires.

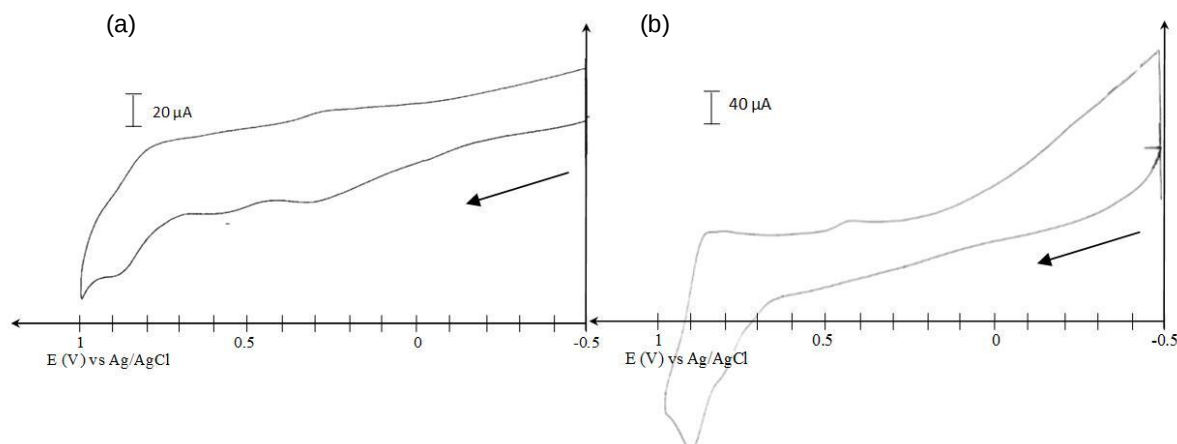


Figure IV.13 : Analyse par voltampérométrie des particules 30% Fc-g-PEDOT dispersées dans (a) le DMSO et (b) le dichlorométhane. Température : 20°C, électrolyte support : [Bu4N][PF6] 0,1M, électrode de travail et contre électrode : Pt, électrode de référence : Ag/AgCl, vitesse de balayage : 0,200V/s.

Conclusion.

La synthèse de particules présentant en leur surface une teneur en Fc respectivement de $7,8 \cdot 10^{-21}$ mol pour 10%Fc-g-PEDOT et $1,3 \cdot 10^{-20}$ mol pour 30%Fc-g-PEDOT a été faite. L'étude de ces systèmes par les techniques optiques, spectroscopiques et électrochimiques nous ont donné des informations importantes sur une possible interaction électronique entre les cœurs de PEDOT et les groupements ferrocène surfaciques. Cette possible interaction a déjà été décrite et est caractéristique d'un recouvrement orbitalaire^{29, 33} des espèces constituant le cœur et la surface des particules greffées, et se manifeste par des comportements électrochimiquement hystérétiques et non réversibles. Les spectres UV/Visible montrent de façon claire la capacité des ferrocène à capter le photon émis par le PEDOT à l'état photoexcité. Les caractérisations par voltampérométrie cyclique montrent une perturbation mutuelle des signaux électrochimiques des Fc et du PEDOT. A haute teneur en Fc périphériques, le comportement électrochimique des particules est perturbé au point qu'une seule vague d'oxydation irréversible est visible. Néanmoins, le fait que les deux vagues d'oxydo-réduction des particules 10%Fc-g-PEDOT soient identifiables et réversibles montre que ce système est capable de stocker et de

relarguer un électron de façon réversible. De plus, le transfert de charges des Fc est plus rapide que celui du cœur de PEDOT dans le cas d'oxydo-réductions réversibles. L'étude par XPS montre par ailleurs que les propriétés de conduction des particules de PEDOT sont amoindries en présence de ferrocène à leur périphérie. Ce résultat corrélé aux phénomènes de transfert de charges des ferrocène au PEDOT sont en accord avec les caractérisations électrochimiques et optiques.

1. Shirakawa, H.; Lewis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Chem. Commun.* **1977**, 578.
2. Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R., *Handbook of Conducting Polymers* CRC: New York, 2007.
3. Dietrich, M.; Heinze, J.; Heywang, G.; Jonas, F. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 369, (1-2), 87-92.
4. Lapkowski, M.; Pron, A. *Synth. Met.* **2000**, 110, (1), 79-83.
5. Akoudad, S.; Roncali, J. *Synth. Met.* **1998**, 93, (2), 111-114.
6. Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O. *Polymer* **1994**, 35, (7), 1347-1351.
7. Skotheim, T. A. ; Reynolds, J. R., Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) - Scientific Importance, Remarkable Properties, and Applications. In *Handbook of Conducting Polymers* CRC: New York, 2007; Vol. I: Theory of Conjugated Polymers.
8. Wang, Y. *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, 152, (1), 012023.
9. Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, 12, (7), 481-494.
10. Novak, P.; Muller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O. *Chem. Rev.* **1997**, 97, (1), 207-282.
11. Ornelas, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Organometallics* **2009**, 28, (9), 2716-2723.
12. Ornelas, C.; Ruiz, J.; Belin, C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (2), 590-601.
13. Mumtaz, M.; De Cuendias, A.; Putaux, J.-L.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Macromol. Rapid Comm.* **2006**, 27, (17), 1446-1453.
14. Mumtaz, M.; Ibarboure, E.; Labrugère, C.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Macromolecules* **2008**, 41, (23), 8964-8970.
15. Mumtaz, M.; Lecommandoux, S.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Langmuir* **2008**, 24, (20), 11911-11920.
16. Cloutet, E.; Mumtaz, M.; Cramail, H. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, 29, (2), 377-382.
17. Astruc, D. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, (12), 377-383.
18. Tan, Q.; Wang, L.; Ma, L.; Yu, H.; Ding, J.; Liu, Q.; Xiao, A.; Ren, G. *J. Polym. Sci. Part B* **2008**, 112, (35), 11171-11176.
19. Shi, J.; Tong, B.; Zhao, W.; Shen, J.; Zhi, J.; Dong, Y.; Haussler, M.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2007**, 40, (15), 5612-5617.
20. Nishihara, H.; Murata, M. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15, (1), 147-156.
21. Li, Z.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y.; Dong, Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2006**, 39, (19), 6458-6466.
22. Moulder, J. F.; Bomben, K. D.; Sobol, P. E.; Stickle, W. F., In *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, ed. Perkin-Elmer Corp, 1995; p 76.
23. Umaña, M.; Rolison, D. R.; Nowak, R.; Daum, P.; Murray, R. W. *Surface Science* **1980**, 101, (1-3), 295-309.
24. Geißer, B.; Alsfasser, R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 344, 102-108.
25. Cao, W.; Ferrance, J. P.; Demas, J.; Landers, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (23), 7572-7578.
26. Shi, J.; Tong, B.; Li, Z.; Shen, J.; Zhao, W.; Fu, H.; Zhi, J.; Dong, Y.; Haussler, M.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2007**, 40, (23), 8195-8204.
27. Randriamahazaka, H.; Noël, V.; Chevrot, C. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 521, (1-2), 107-116.
28. Markus, D.; Cristina, P.-G.; Rebeca, M.; Raúl, B.; José, L. S.; Jose, A. P.; David, M. *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, 47, (12), 3010-3021.
29. Tae Young, K.; Jong Eun, K.; Kwang, S. S. *Polym. Int.* **2006**, 55, (1), 80-86.
30. Yang, Y.; Jiang, Y.; Xu, J.; Yu, J. *Polymer* **2007**, 48, (15), 4459-4465.
31. Brisset, H.; Navarro, A. E.; Moustrou, C.; Perepichka, I. F.; Roncali, J. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, (3), 249-253.
32. Terje A. Skotheim ; Reynolds, J. R., Electrochemistry of Conducting Polymers. In *Handbook of Conducting Polymers* CRC: New York, 2007; Vol. I: Theory of Conjugated Polymers.
33. Holliday, B. J.; Swager, T. M. *Chem. Commun.* **2005**, (1), 23-36.

Conclusion générale

L'utilisation de dendrimères et de polymères comme supports pour le greffage de ferrocène a été étudiée au fil des ans. Les dendrimères à terminaisons organométalliques ont des applications intéressantes dans le domaine de la nanoélectronique grâce au grand nombre de branches portées en leur périphérie. Les ferrocènes, cobaltocènes, pentaméthylferrocènes et CpFeAr, complexes organométalliques robustes, greffés sur des dendrimères, autorisent des cycles d'oxydoréduction répétés sans subir de dégradation. De même pour le cœur dendritique, qui, en plus d'être chimiquement stable lors des analyses électrochimiques, présente un effet dendritique selon la génération considérée. Cet effet est inégalé dans la chimie des polymères. Cependant, ces derniers sont issus d'une chimie bien moins lourde. D'architectures contrôlées, en peigne, dendrigrafts, dendritiques, ou hyperramifiés, les polymères présentent l'avantage d'être polyvalents selon le monomère considéré et la polymérisation mise en œuvre. Porteurs de ferrocène, ils présentent également des réponses électrochimiques caractéristiques de l'activité de ce groupement. Le repli possible du ferrocène dans le bras porteur de la matrice polymère peut atténuer, voire ralentir sa réponse électrochimique. Les polymères π -conjugués porteurs de ferrocène montrent des propriétés intéressantes pour l'optique non linéaire et la détection biologique par l'intervention du groupement ferrocène dans la réponse du cœur conjugué à une excitation à longueur d'onde donnée. La communication des groupements ferrocène avec le cœur semi-conducteur est également visible électrochimiquement dans le cas où ceux-ci sont suffisamment proches. La variété des polymères étudiés autorisent des applications dans la nanoélectronique, dans le biomédical, l'optique non linéaire, les céramiques magnétiques. Les résultats des tests de matériaux polymères porteurs de ferrocène testés comme cathode secondaire pour les batteries au lithium sont également révélateurs de l'intérêt de ces systèmes dans ce domaine.

Nous avons démontré la faisabilité d'une synthèse en 5 étapes par ATRP et cycloaddition de Huisgen [1,3] de batteries moléculaires ayant un comportement électrochimique réversible et porteuses de 32 groupements Fc au maximum. Cette synthèse,

non aisée du fait de la présence de fonctions azoture, permet d'aboutir à des systèmes ramifiés de types étoiles à cœurs microgels en poly(styrène) porteuses de Fc à leurs extrémités. Des phénomènes de gélification constatés ont été étudiés et une intervention de la fonction azoture terminale des macroamorceurs de polystyrène a été mise en évidence lors de la synthèse de microgels. Ceux-ci peuvent être évités par action de la dilution ou en changeant le groupe terminal du macroamorceur. Lorsque les Fc sont greffés sur les microgels sans entraîner de gélification du système, une bonne corrélation entre le nombre moyen de branches estimé $\bar{f}$ et le nombre d'électrons échangés lors des processus d'oxydo-réduction des batteries moléculaires est observée. Bien que les systèmes obtenus ne présentent qu'un nombre maximum de Fc terminaux égal à 32, ce qui est faible comparé aux systèmes d'Astruc et *al.*, ils offrent un panel de molécules dont le rendement peut être élevé (lorsque la macrogélification est évitée) et dont les performances sont relativement comparables à celles attendues pour des batteries moléculaires (robustesse des groupements terminaux, réversibilité de l'échange électronique, indépendance des Fc terminaux).

Une autre alternative de synthèse de batteries moléculaires polymères est le greffage par estérification de Fc sur des PEO dendritiques ou hyperramifiés. Synthétisés au sein du LCPO par une technique de type « one-pot », ces derniers sont hydrophiles et permettent d'envisager une application dans l'eau. Les Fc, greffés dans des conditions douces, en solvant organique, à température ambiante ont présenté une réponse réversible, mais lente. Les rendements de greffage, mesurés par CV, n'ont pas excédé les 4% et un cas de formation de gel insoluble a été constaté. De faibles phénomènes d'adsorption de ces molécules sur l'électrode de platine ont été mis en évidence et permettent d'envisager leur application pour des électrodes modifiées.

Enfin, pour les faibles taux de présence de Fc en périphérie d'une matrice semi-conductrice de PEDOT, deux vagues d'oxydo-réduction réversibles ont été constatées, ce qui montre que ces systèmes sont capables de stocker et de relarguer un électron, à deux

potentiels différents, de façon réversible. Néanmoins, l'étude de systèmes 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT par les techniques optiques, spectroscopiques et électrochimiques ont révélé une possible interaction électronique entre les cœurs de PEDOT et les groupements ferrocène surfaciques. Celle-ci est caractéristique d'un recouvrement orbitalaire des espèces constituant le cœur et la surface des particules greffées, et se manifeste par des comportements électrochimiquement hystérétiques et non réversibles. La capacité du ferrocène à capter les photons émis par la matrice semi-conductrice de PEDOT à l'état photoexcité a également été démontrée. Les caractérisations par voltampérométrie cyclique montrent une perturbation mutuelle des signaux électrochimiques des Fc et du PEDOT. A haute teneur en Fc périphériques, le comportement électrochimique des particules est perturbé au point qu'une seule vague d'oxydation irréversible est visible. L'étude par XPS montre par ailleurs que les propriétés de conduction des particules de PEDOT sont amoindries en présence de ferrocène à leur périphérie. Ce résultat corrélé aux phénomènes de transfert de charges des ferrocène au PEDOT, est en accord avec les caractérisations électrochimiques et optiques.

Nous avons donc démontré lors de ce travail de recherches l'intérêt de travailler sur des polymères, à synthèse plus aisée que les dendrimères, et dont les performances et caractéristiques dépendent de leur morphologie, du caractère isolant ou semi-conducteur de la matrice sur laquelle les complexes sandwichs réservoirs d'électrons seront greffés. Une attention particulière doit être cependant portée concernant les fonctions terminales des polymères employés et les techniques de synthèse mises en œuvre.

Partie expérimentale

Partie expérimentale.....	191
I. Purification des réactifs et solvants.....	195
II. Synthèse des microgels.....	196
II.1. Supports microgels à terminaison azoture.....	196
II.1.a. Synthèse du α -N ₃ , ω -Br 2-bromoisobutyrate de di(oxyde d'éthylène).....	196
II.1.b. Synthèse des poly(styrène)s α -N ₃ , ω -Br hétérotéléchéliques.....	197
II.1.b. Synthèse de microgels à terminaison azoture.....	198
II.2. Supports microgels à terminaison hydroxyle.....	199
II.2.a. Synthèse du α -OH, ω -Br 2-bromoisobutyrate de di(oxyde d'éthylène).....	199
II.2.b. Synthèse des poly(styrène)s α -OH, ω -Br hétérotéléchéliques.....	200
II.2.c. Synthèse des microgels de poly(styrène) à terminaison hydroxyle....	200
III. Greffage de ferrocène.....	201
III.1. Greffage par cycloaddition de Huisgen sur des microgels à terminaison azoture.....	201
III.2. Greffage de ferrocène par estérification de terminaisons hydroxyle.....	202
III.2.a. Synthèse du dérivé chlorure de ferrocényle.....	202
III.2.b. Greffage sur les PEO dendritiques et hyperramifiés.....	203
III.2.c. Greffage sur des particules de PVA-g-PEDOT.....	204
IV. Techniques de caractérisation.....	204
IV.1. Techniques spectroscopiques.....	204

IV.1.a. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire.....	204
IV.1.b. Spectroscopie UV/Visible.....	205
IV.1.c. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	205
IV.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	205
IV.3. Diffusion dynamique de la lumière.....	206
IV.4. Microscopie.....	207
IV.4.a. Microscopie électronique en transmission.....	207
IV.4.b. Microscopie à force atomique.....	207
IV.5. Analyse Thermogravimétrique.....	207
IV.6. Voltampérométrie Cyclique.....	207

Dans cette dernière partie, les différentes techniques expérimentales et les modes opératoires utilisés lors de ce travail de thèse vont être décrits.

I. PURIFICATION DES RÉACTIFS ET SOLVANTS

Les solvants et réactifs ont été purifiés, séchés et manipulés sous atmosphère inerte pour ne pas induire de réaction indésirable dans le milieu réactionnel. De même tous les montages utilisés sont préalablement flammés sous vide avant d'être mis sous gaz inerte, ici l'azote. Ce dernier est séché par passage au travers de deux colonnes de tamis moléculaires (3A).

Le **tétrahydrofurane (THF)** (J.T Baker) est distillé sur hydrure de calcium, puis séché sur sodium/benzophénone puis distillé sur paroi froide.

Le **dichlorométhane** (XiLab) est stocké et mis à reflux pendant 1h sur hydrure de calcium (CaH_2), puis distillé.

Le **styrène** (Sigma-Aldrich) est distillé sur hydrure de calcium.

Le **solvant deutéré CDCl_3** est utilisé sans purification Les autres réactifs et solvants sont utilisés directement sous leur forme commerciale.

Le **diméthylformamide** (DMF, 99%, J.T.Baker)) et le **diméthylsulfoxyde** (DMSO, 99%, J.T.Baker) sont distillés sur tamis moléculaire ($3\text{\AA}$) dans un ballon muni de robinet à joint PTFE. Ils sont distillés sous vide juste avant leur utilisation.

II. SYNTHÈSE DES MICROGELS.

II.1. Supports microgels à terminaison azoture.

II.1.a. Synthèse du α -N₃, ω -Br 2-bromoisobutyrate de di(oxyde d'éthylène) (**1**)

- Réactifs utilisés

Le 3-bromo-1-propanol (Aldrich, 97 %), l'azoture de sodium (NaN₃, Aldrich, . 99,5 %), l'iodure de tétrabutylammonium (Bu₄NI, Aldrich, 98 %), le dicyclohexano-18-couronne-6 (Aldrich, 98 %), le 2-butanone (Aldrich, 99,9 %), le bromure de α -bromoisobutyryl (Aldrich, 98 %), la triéthylamine (TEA, Aldrich, 99,5 %), le sulfate de sodium (Na₂SO₄), ont été utilisés sans purification préalable.

- Synthèse du 3-azido-1-propanol

Dans un ballon bicol de 100 mL sont introduits du 3-bromo-1-propanol (10 g, 72 mmol), du NaN₃ (7 g, 108 mmol), du Bu₄NI (4 g, 11mmol) et du dicyclohexano-18-couronne-6 (20 mg, 5.10⁻² mmol) et solubilisés dans la 2-butanone (50 mL). Le milieu réactionnel est agité pendant 24h, filtré, rincé abondamment avec de l'acétone, puis concentré. Une distillation permet d'obtenir le produit pur (6 g, 83 %). $\delta(^1\text{H}, 400 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1,81 (2 H, q, CH₂-CH₂-CH₂), 2.02 (1 H, s, CH₂-OH), 3.43 (2 H, t, CH₂-N₃), 3.72 (2 H, t, CH₂-OH) ppm ; $\delta(^{13}\text{C})$ (400 MHz, CDCl₃) 31.44 (CH₂-CH₂-CH₂), 48.47 (CH₂-N₃), 59.84 (CH₂-OH) ppm.

- Synthèse du α -N₃, ω -2-bromoisobutyrate de di(oxyde d'éthylène) (**1**)

Une solution de bromure de α -bromoisobutyryl (11,95 g, 6,43 mL, 52 mmol) dans le THF (50 mL) est additionnée goutte à goutte sur une solution de 3-azido-1-propanol (5 g, 49,5 mmol) et de TEA (6,5 g, 9 mL, 64,4 mmol) dans le THF (50 mL), à 0°C. Après la fin de l'addition, le milieu est agité 12h à 25°C. A la fin de la réaction, l'excès de bromure d'acide est éliminé par ajout de méthanol dégazé (50 mL). Les sels de bromure de triéthylammonium sont éliminés par filtration et la solution est concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit

obtenu est ensuite passé sur colonne de silice éluée par un mélange de toluène/acétate d'éthyle (98/2 vol%). Le produit obtenu (**1**) est ensuite séché sous vide (9 g, 81 %).

$\delta(^1\text{H})$ (400 MHz, CDCl_3) 1.92 (6 H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1.96 (2 H, q, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.44 (2 H, t, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 4.27 (2 H, t, $\text{CH}_2\text{-O-C(=O)}$) ppm. $\delta(^{13}\text{C})$ (400 MHz, CDCl_3) 27.97 ($\text{CH}_2\text{-N}_3$), 30.70 ($(\text{CH}_3)_2\text{-C}$), 48.03 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 55.66 (C-Br), 62.74 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 171.53 (C=O) ppm.

II.1.b. Synthèse des poly(styrène)s $\alpha\text{-N}_3$, $\omega\text{-Br}$ hétérotéléchéliques.

- Réactifs utilisés

La bipyridine (Aldrich, 99 %) est utilisée sans purification préalable. Le CuBr (Aldrich, 98%) est purifié dans une solution d'acide acétique et d'eau (50/50), rincé abondamment à l'éthanol, puis à l'éther et enfin, stocké sous une atmosphère inerte. Le styrène (Aldrich, 99 %) est séché et distillé sur CaH_2 .

- Protocole de réaction

Le paragraphe suivant décrit la procédure de synthèse des poly(styrène)s $\alpha\text{-N}_3$, $\omega\text{-Br}$ hétérotéléchéliques (PS9 et PS10). Le Tableau V.1 rassemble les conditions de réaction des polystyrènes synthétisés utilisés par la suite dans la synthèse de microgels. Dans une expérience typique, l'amorceur **1** (1 équivalent), le CuBr (1 équivalent), la bipyridine (2 équivalents) et le styrène (large excès) sont introduits dans un schlenk de 50 mL environ. L'oxygène présent dans le milieu est éliminé par trois cycles congélation/décongélation successifs. Après cette opération, le milieu est plongé dans un bain d'huile à 100°C pour amorcer la polymérisation du styrène. La réaction est stoppée en gelant le milieu. Le produit obtenu est solubilisé dans le THF puis passé à travers une courte colonne d'alumine afin d'éliminer les sels de cuivre. La solution est alors concentrée, et le polymère précipité dans le méthanol à froid, à trois reprises afin d'enlever le styrène résiduel. Le polymère est enfin

récupéré par filtration de la solution sur verre fritté (porosité 4), puis séché sous pression réduite.

Tableau V.1: Conditions de synthèse des PS α -N3, ω -Br hétérotéléchéliques.

Désign.	réactifs								T(°C)	t(h)
	Amorceur <u>1</u>		Styrène		CuBr		Bipyridyl			
	mol	m (g)	mol	V (ml)	mol	m (g)	mol	m (g)		
PS9	10,73.10 ⁻³	3,0020	9,56410 ⁻¹	110,0	1,07.10 ⁻²	1,5415	2,1404.10 ⁻²	3,3486	100	2h
PS10	5,9310 ⁻³	1,6608	5,34310 ⁻³	61,5	6,00.10 ⁻²	0,8602	1,248.10 ⁻²	1,9486	100	2h

II.1.c. Synthèse des microgels de poly(styrène) à terminaison azoture.

- Réactifs utilisés

La PMDETA (Aldrich, 99 %) et le divinylbenzène (Aldrich, 85 %) sont utilisés sans purification préalable. Le CuBr (Aldrich, 98%) est purifié dans une solution d'acide acétique et d'eau (50/50), rincé abondamment à l'éthanol, puis à l'éther et enfin, stocké sous une atmosphère inerte.

- Protocole de réaction

Le paragraphe suivant décrit la procédure de synthèse des microgels de poly(styrène)s à terminaison azoture. Dans une expérience typique, le macroamorceur 2 (PS9, 1 équivalent, 1 g, $3,02 \cdot 10^{-4}$ mol), le CuBr (1 équivalent, 43,8 mg, $3,02 \cdot 10^{-4}$ mol), la PMDETA (1 équivalent, 0,06 mL $2,98 \cdot 10^{-4}$ mol), le divinylbenzène (7 équivalents, 0,30 mL, $2,10 \cdot 10^{-3}$ mol) et 4,73 mL d'anisole sont introduits dans un schlenk de 50 mL environ. L'oxygène présent dans le milieu est éliminé par trois cycles congélation/décongélation successifs puis, la solution est plongée sous azote dans un bain d'huile thermostaté à 110°C. La polymérisation est stoppée au bout de 1 à 8 heures et le milieu réactionnel est

purifié sur colonne d'alumine en éluant au THF. Le microgel est ensuite précipité dans un excès de méthanol froid et séché sous vide à 30°C.

II.2. Supports microgels à terminaison hydroxyle.

II.2.a. Synthèse du α -OH, ω -Br 2-bromoisobutyrate de di(oxyde d'éthylène)

- Réactifs utilisés

Le bromure de α -bromoisobutyryl (Aldrich, 98 %), le tétraéthylène glycol (PEG₄, Aldrich, $\bar{M}_n = 200$ g/mol), la triéthylamine (TEA, Aldrich, 99,5 %), le sulfate de sodium (Na₂SO₄), ont été utilisés sans purification préalable.

- Synthèse du α -N₃, ω -2-bromoisobutyrate de tétraoxyde d'éthylène (**a**).

Une solution de bromure de α -bromoisobutyryl (5,057 g, 2,719 mL, 22 mmol) dans le THF (50 mL) est additionnée goutte à goutte sur une solution de PEG₄ (4 g, 3,559 mL, 20 mmol) et de TEA (6,5 g, 2,23 mL, 22,0 mmol) dans le THF (50 mL), à 0°C. Après la fin de l'addition, le milieu est agité 12h à 25°C. A la fin de la réaction, l'excès de bromure d'acide est éliminé par ajout de méthanol dégazé (50 mL). Les sels de bromure de triéthylammonium sont éliminés par filtration et la solution est concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu est ensuite passé sur colonne de silice élue par un mélange de toluène/acétate d'éthyle (98/2 vol%). Le produit obtenu (**a**) est ensuite séché sous vide (6 g, 85 %).

$\delta(^1\text{H})$ (400 MHz, CDCl₃) 1,8 (6 H, s, (CH₃)₂C), 2,68 (1 H, s, OH), 3,55-3,85 (14 H, m, CH₂-O-(CH₂-CH₂)₂-CH₂-CH₂-O), 4.27 (2 H, m, CH₂-O-C(=O)) ppm.

II.2.b. Synthèse des poly(styrène)s α -OH, ω -Br hétérotéléchéliques.

- Réactifs utilisés

La bipyridine (Aldrich, 99 %) est utilisée sans purification préalable. Le CuBr (Aldrich, 98%) est purifié dans une solution d'acide acétique et d'eau (50/50), rincé abondamment à l'éthanol, puis à l'éther et enfin, stocké sous une atmosphère inerte. Le styrène (Aldrich, .99 %) est séché et distillé sur CaH₂.

- Protocole de réaction

Le paragraphe suivant décrit la procédure de synthèse des poly(styrène)s α -OH, ω -Br hétérotéléchéliques. L'amorceur **a** (1 équivalent, 1 g, 2,91 mmol), le CuBr (1 équivalent, 0,417 g, 2,91 mmol), la bipyridine (2 équivalents, 0,908 g, 5,82 mmol) et le styrène (large excès, 32,1mL, 279 mmol) sont introduits dans un schlenk de 100 mL environ. L'oxygène présent dans le milieu est éliminé par trois cycles congélation/décongélation successifs. Après cette opération, le milieu est plongé dans un bain d'huile à 100°C pour amorcer la polymérisation du styrène. La réaction est stoppée en gelant le milieu. Le produit obtenu est solubilisé dans le THF puis passé à travers une courte colonne d'alumine afin d'éliminer les sels de cuivre. La solution est alors concentrée, et le polymère précipité dans le méthanol à froid, à trois reprises afin d'enlever le styrène résiduel. Le polymère (**b**) est enfin récupéré par filtration de la solution sur verre fritté (porosité 4), puis séché sous pression réduite.

II.2.c. Synthèse des microgels de poly(styrène) à terminaison hydroxyle.

- Réactifs utilisés

La PMDETA (Aldrich, 99 %) et le divinylbenzène (Aldrich, 85 %) sont utilisés sans purification préalable. Le CuBr (Aldrich, 98%) est purifié dans une solution d'acide acétique et d'eau (50/50), rincé abondamment à l'éthanol, puis à l'éther et enfin, stocké sous une atmosphère inerte.

- Protocole de réaction

Le paragraphe suivant décrit la procédure de synthèse des microgels de poly(styrène)s à terminaison hydroxyle. Dans une expérience typique, le macroamorceur **1** (1 équivalent, 1 g, $2,65 \cdot 10^{-4}$ mol), le CuBr (1 équivalent, 38,5 mg, $2,68 \cdot 10^{-4}$ mol), la PMDETA (1 équivalent, 0,055 mL $2,63 \cdot 10^{-4}$ mol), le divinylbenzène (7 équivalents, 0,26 mL, $1,86 \cdot 10^{-3}$ mol) et 4,42 mL d'anisole sont introduits dans un schlenk de 50 mL environ. L'oxygène présent dans le milieu est éliminé par trois cycles congélation/décongélation successifs puis, la solution est plongée sous azote dans un bain d'huile thermostaté à 110°C. La polymérisation est stoppée au bout de 1 à 8 heures et le milieu réactionnel est purifié sur colonne d'alumine en éluant au THF. Le microgel est ensuite précipité dans un excès de méthanol froid et séché sous vide à 30°C.

III. GREFFAGE DE FERROCENE

III.1. Greffage par cycloaddition de Huisgen sur des microgels à terminaison azoture.

- Réactifs utilisés

Le sulfate de cuivre (II) pentahydrate (Aldrich, >98%), le L-ascorbate de sodium (Aldrich, >98%), l'éthynylferrocène (Aldrich, 97%), l'ammoniaque (Fluka, >99,95%) sont utilisés sans purification préalable.

- Protocole de réaction

Le paragraphe suivant décrit la procédure greffage de l'éthynylferrocène sur les microgels à terminaison azoture. Dans une expérience typique, le microgel à terminaison azoture (**3**) (1 équivalent, 0,5 g, $2,82 \cdot 10^{-6}$ mol), l'éthynylferrocène (2 équivalents par branche, 11,8 mg, $5,64 \cdot 10^{-5}$ mol), le CuSO₄ · 5H₂O (5 équivalents, 2,4 mg, $1,50 \cdot 10^{-5}$ mol), le L-ascorbate de sodium (10 équivalents, 4,2 mg, $2,34 \cdot 10^{-5}$ mol), 15 mL de THF sont introduits dans un ballon bicol de 100 mL. De l'eau permutée (5mL) est introduite goutte à goutte dans le milieu sous agitation et sous atmosphère inerte. La solution est plongée, sous azote, dans

un bain thermostaté à 40°C. La réaction est stoppée au bout de 8 heures. Le THF est remplacé par du dichlorométhane et le milieu est lavé par une solution d'ammoniaque (1 mol/L) pour complexer les ions cuivre (II), puis rincée à l'eau permutée jusqu'à neutralité de la phase aqueuse (au moins 3 fois). Après élimination de la phase aqueuse, la solution est concentrée à l'évaporateur rotatif et les microgels fonctionnalisés sont précipités plusieurs fois dans le pentane pour éliminer l'éthynylferrocène en excès, puis séché sous vide à 30°C. Rendement de greffage : 72 à 98%, rendement massique : 46 à 70%.

III.2. Greffage de ferrocène par estérification de terminaisons hydroxyle.

III.2.a. Synthèse du dérivé chlorure de ferrocénoyle.

- Réactifs utilisés

Le dérivé acide carboxylique du ferrocène (Alfa Aesar, >99%), le chlorure d'oxalyle (Aldrich, >99%), l'éther de pétrole (JT Baker), l'hexane (JT Baker) sont utilisés sans purification préalable. La triéthylamine (TEA, Aldrich, 99,5 %) et le dichlorométhane (XiLab) ont été préalablement distillés sur hydrure de calcium.

- Protocole de réaction

Le paragraphe suivant décrit la procédure synthèse du dérivé chlorure de ferrocénoyle. Le dérivé acide carboxylique du ferrocène (2,00 g, 8,7 mmol) est introduit dans un ballon tricol de 100 mL contenant 30 mL de CH_2Cl_2 . 10 gouttes de TEA sont ajoutées au milieu et la solution est agitée vigoureusement. La solution est placée dans un bain thermostaté à 0°C et 2,50mL (28,6mmol) de chlorure d'oxalyle dans 10mL de dichlorométhane ont été ajoutés goutte à goutte au mélange. Des précautions ont été prises compte tenu du caractère très volatile du chlorure d'oxalyle. A la fin de l'addition, le milieu est chauffé 50°C (reflux) pendant 16 heures, à l'issue desquelles l'excès de chlorure d'oxalyle et le dichlorométhane ont été évaporés sous vide. 2 × 60 mL d'éther de pétrole (60-90 °C) ont

été ajoutés et chauffés à reflux pendant 2×20 minutes, puis évaporé sous vide. 1.68g de chlorure de ferrocénoyle (solide rouge, $T_{\text{fusion}}=49^{\circ}\text{C}$) ont été obtenus après recristallisation dans l'hexane à -20°C Rendement : 78,3%.

$\delta(^1\text{H})$ (400 MHz; CDCl_3) 4,35 (s, Cp aromatique= C_5H_5 , 5H), 4,65 (s, *CHCH*, 2H), 4,93 (s, *CHC(COCl)CH*, 2H) ppm. $\delta(^{13}\text{C})$ (400 MHz; CDCl_3) 71,10 (s, Cp aromatique= C_5H_5 , 5C), 72,36 (s, *CHCH*, 2C), 74,03 (s, *CHC(COCl)CH*, 2C), 74,83 (s, *CHC(COCl)CH*, 1C), 169,55 (s, *CHC(COCl)CH*, 1C) ppm.

III.2.b. Greffage sur les PEO dendritiques et hyperramifiés.

- Réactifs utilisés

Le chlorure de ferrocénoyle, l'éther (JT Baker), sont utilisés sans purification préalable. La triéthylamine (TEA, Aldrich, 99,5 %), le DMSO et le dichlorométhane (XiLab) ont été préalablement distillés sur hydruure de calcium. Le THF a été cryodistillé sur sodium/benzophénone.

- Protocole de réaction

Le paragraphe suivant décrit la procédure de greffage des ferrocènes sur les PEO dendritiques et hyperramifiés. Une expérience typique est décrite comme suit. Dans un schlenk, 1g de PEO dendritique ($\bar{M}_n = 77\,400$ g/mol, $1,29 \cdot 10^{-5}$ mol), 0,368 mL de TEA (2 équivalents par branche, 2,64 mmol, 0,267g) et 10mL de THF ont été introduits. Après homogénéisation, 0,655g de chlorure de ferrocénoyle est introduit dans le milieu sous flux d'azote (2,64 mmol, correspondant à 2 équivalents par branche). Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures, au bout desquelles le THF est remplacé par du dichlorométhane. Après concentration, le PEO greffé est précipité dans de l'éther à plusieurs repises afin d'éliminer l'excès de TEA et de chlorure de ferrocénoyle.

III.2.c. Greffage sur les particules de PVA-g-PEDOT.

- Réactifs utilisés

Le chlorure de ferrocénoyle, l'éther (JT Baker), le *N,N'*-diisopropyl carbodiimide (Sigma-Aldrich, 99%) sont utilisés sans purification préalable. La triéthylamine (TEA, Aldrich, 99,5 %), le DMSO et le dichlorométhane (XiLab) ont été préalablement distillés sur hydrure de calcium.

- Protocole de réaction

Le paragraphe suivant décrit la procédure de la synthèse du 10%Fc-g-PEDOT. 10 mL d'une dispersion de particules de PVA-g-PEDOT à 0,1g/L dans du DMSO sont introduits dans un schlenk. 65 mg de chlorure de ferrocénoyle (0,26 mmol, correspondant à 10mol% des OH présents sur la couronne de PVA, à $\bar{M}_w = 88\,000$ g/mol), 75 μ L de TEA (0,54 mmol, 2,1 eq) et quelques gouttes de *N,N'*-diisopropyl carbodiimide sont introduits sous flux d'azote. Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 heures, au bout desquelles le DMSO est ôté par distillation sous vide dynamique à 70°C. Le résidu orange sombre est redispersé dans le dichlorométhane et centrifugé à 10 000 t/min à 5°C pendant 30 minutes. La phase surnageante orange a été jetée délicatement et la procédure de redispersion-centrifugation a été répétée plusieurs fois dans l'éther, jusqu'à obtenir un surnageant totalement incolore.

Le même mode opératoire a été utilisé pour la synthèse de 30%Fc-g-PEDOT.

IV. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

IV.1. Techniques spectroscopiques

IV.1.a. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) ou du carbone (^{13}C) a été réalisée à l'aide d'un appareil Brüker série AC 400 à 400 MHz à

température ambiante. Les solvants deutérés utilisés sont le chloroforme, le dichlorométhane ou le DMSO.

IV.1.b. Spectroscopie UV/visible

Les spectres UV/visible ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Varian Cary 3E. Le système à étudier est placé dans une cellule en quartz de 0,5 mm de trajet optique.

IV.1.c. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge ont été obtenus avec un spectromètre Bruker Tensor 27 présentant un faisceau de 0,6 mm de diamètre, une résolution de 4 cm^{-1} et un domaine spectral compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Les différents échantillons ont été analysés qualitativement après dispersion dans du KBr en poudre et compression pour former une pastille. Les spectres obtenus ont tous été corrigés en retranchant le spectre de référence.

IV.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les chromatogrammes SEC des polystyrènes ont été enregistrés avec un appareil de type VARIAN muni de quatre colonnes TSK (G2000 HXL, G3000 HXL, G4000 HXL et G5000 HXL) et d'une double détection réfractométrie différentielle / spectroscopie UV. Les analyses ont été effectuées dans l'éluant THF à température ambiante et l'étalonnage a été réalisé à partir de polystyrènes étalons ayant des masses molaires connues et une faible dispersité.

Les masses molaires absolues des étoiles de polystyrène ont été déterminées séparément à l'aide d'un détecteur de diffusion de la lumière multi-angle (Wyatt Technology) couplé à la SEC (SEC/DDL). Les analyses ont été effectuées dans l'éluant THF à température ambiante avec $dn/dc = 0,183\text{ mL/g}$.

Les masses molaires ainsi que les dispersités des PEO ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF + LiBr (1g/L) à 60°C (0.8 mL/min), à l'aide d'un appareil Waters (Alliance GPCV2000). Le système d'analyse est équipé de trois

colonnes TSK (7,8×30 cm, 5 µm, G2000, G3000, et G4000 HHR avec une taille de pores respectivement de 250, 1500, et 10 000 Å) et un détecteur par réfractométrie différentielle (Jasco, RI- 1530). Le dispositif est étalonné à l'aide de standards de polystyrène linéaire.

IV.3. Diffusion dynamique de la lumière

Les mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées avec le goniomètre ALV5000 Laser de ALV. La source du rayonnement est un laser hélium-néon dont la longueur d'onde est égale à 632,8 nm. Il est équipé d'un corrélateur ALV-5000/EPP Multiple Tau Digital possédant un temps d'échantillonnage initial de 125 ns. Les mesures ont été réalisées à 25°C. Les solutions analysées ont été préparées selon le protocole suivant : le dichlorométhane, utilisé comme solvant, a été filtré avec des filtres Millipores en PTFE présentant une taille de pores égale à 0,22 µm. Les solutions obtenues sont alors laissées sous agitation plusieurs jours à 25°C. 1 à 2 mL de ces solutions sont ensuite introduits, filtration après filtration avec des filtres Milipore en PTFE à pores de taille égale à 0,45µm, dans les cellules de diffusion de 1 cm de diamètre.

Les mesures de dynamique ont été effectuées à différents angles ($40^\circ \leq \theta \leq 130^\circ$) et sur une période de 300 secondes par angle. Les fonctions de corrélation ont été traitées par la méthode CONTIN et par la méthode des cumulants. Le programme utilisé pour faire ces traitements est le logiciel d'acquisition et de contrôle de ALV : ALV-5000E. Dans le cas où la dispersité des échantillons est trop élevée (microgels), la taille des échantillons relevée est celle obtenue pour un angle de 90°.

IV.4. Microscopie.

IV.4.a. Microscopie électronique à transmission

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été obtenus sur un microscope JEOL JEM100S opérant à 100kV (CREMEM, Université Bordeaux-1). Les échantillons sont préparés de la manière suivante : une goutte de solution contenant l'échantillon est laissée à sécher sur une grille de microscopie électronique adaptée (400 mesh, grille en cuivre recouverte successivement de carbone et d'un film hydrophile de FORMVAR (polyvinylformal); Electron Microscopy Sciences).

IV.4.b. Microscopie à Force Atomique

Les images de microscopie à force atomique ont été obtenues sur un microscope NanoScope IIIa Multimode de DIGITAL INSTRUMENTS en mode "tapping". Ces analyses ont été réalisées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) par E. Ibarboure (LCPO).

IV.5. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareillage PERKIN ELMER Thermogravimetric Analyzer (TGA 7).

IV.6. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique a été effectuée à température ambiante en solution dégazée par barbotement avec du diazote. Les mesures ont été réalisées dans une solution de dichlorométhane ou de DMSO préalablement distillés, dans laquelle le polymère à analyser (10 mg/mL) ainsi que le sel d'électrolyte, l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, 0,1M) ont été solubilisés (ou dispersés, dans le cas du PEDOT et des 10% et 30%Fc-g-PEDOT). Une électrode de travail (platine), une contre

électrode (platine) et une électrode de référence (argent) complètent le montage expérimental. L'électrode d'argent étant une pseudo-référence, elle a été étalonnée par rapport au FeCp^*_2 lorsque cela a été possible.

Annexe du Chapitre 2

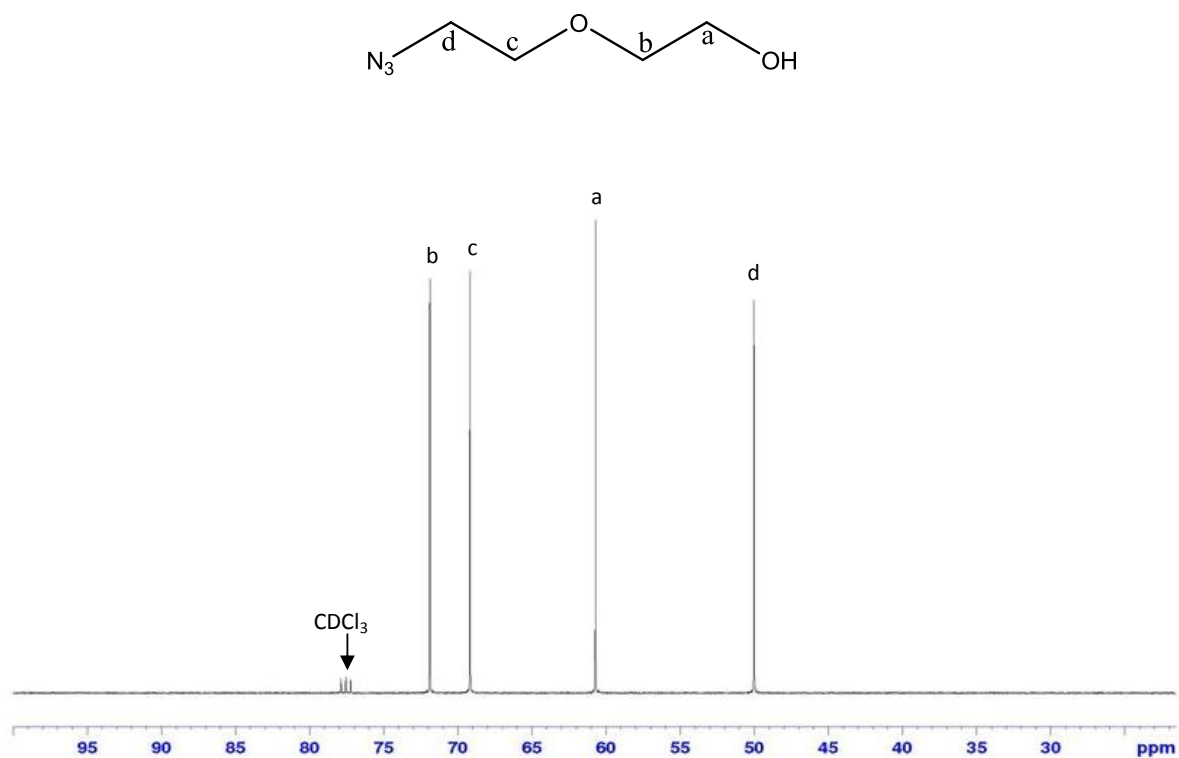


Figure A.II.1 : Spectre RMN (¹³C, CDCl₃, 400MHz) du 2-(2-azidoéthoxy)éthanol.

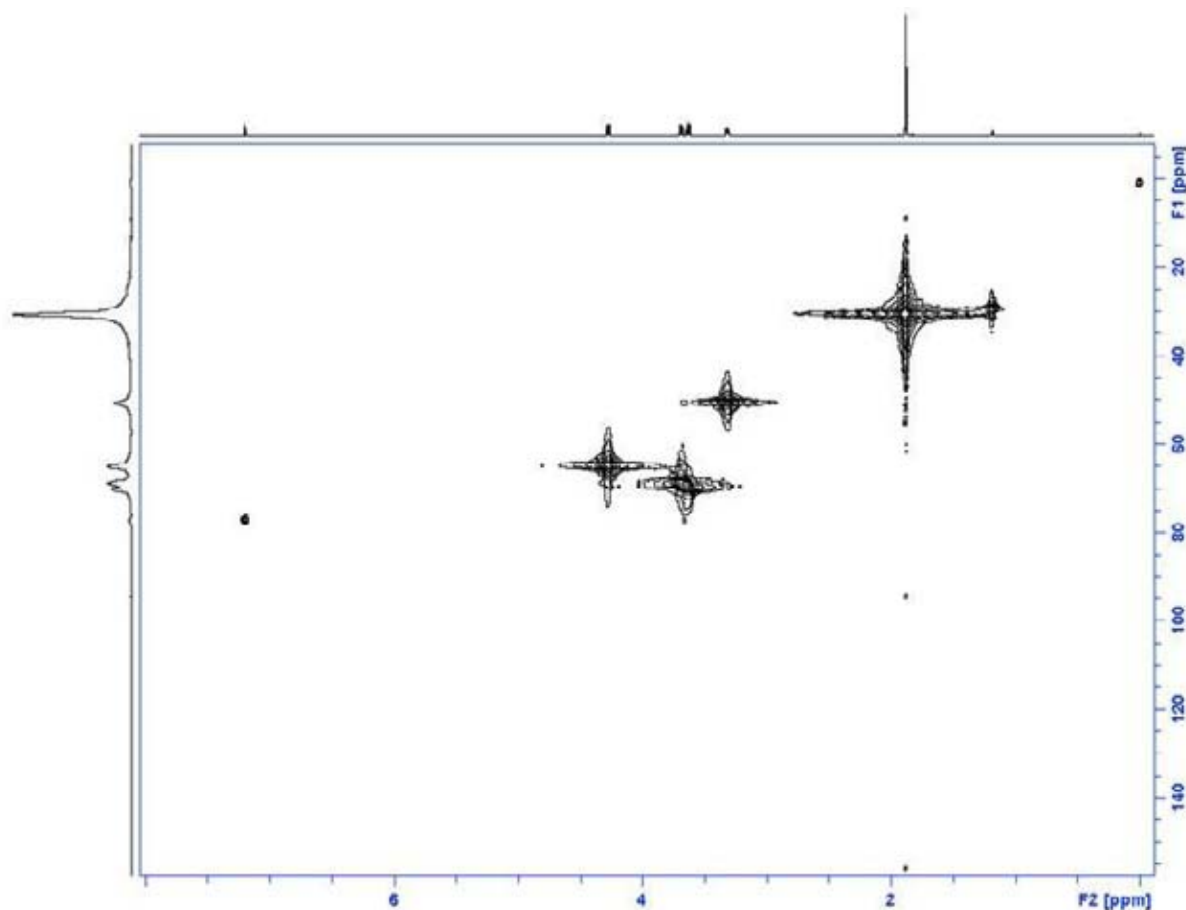


Figure A.II.2 : Spectre RMN à 2 dimensions (^{13}C - ^1H , CDCl_3 , 400MHz) du α -N3, ω -2-bromoisobutyrate de di(oxyde d'éthylène), 2.

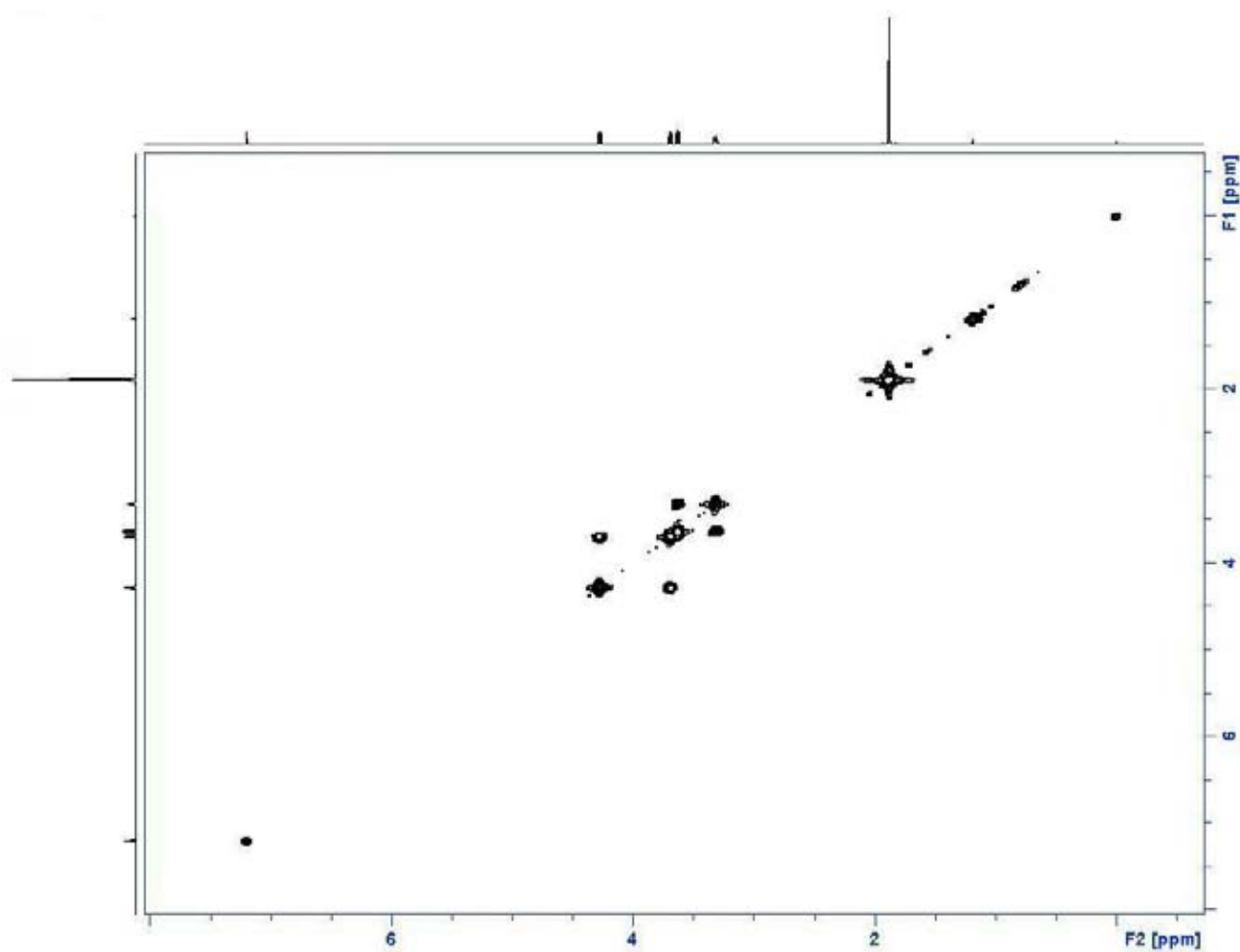


Figure A.II.3 : Spectre RMN à 2 dimensions (^1H - ^1H , CDCl_3) du α -N3, ω -2-bromoisobutyrate de di(oxyde d'éthylène), 2.

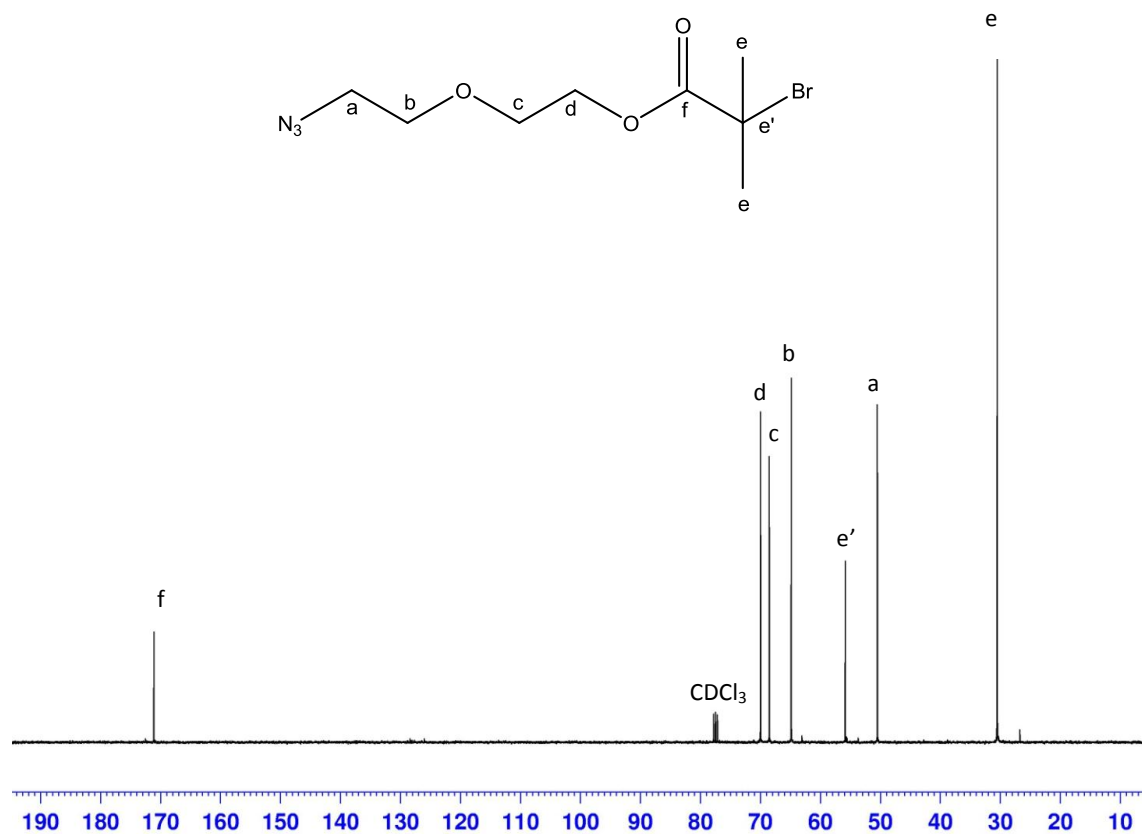


Figure A.II.4 : Spectre RMN (^{13}C , CDCl_3 , 400MHz) de **1**.

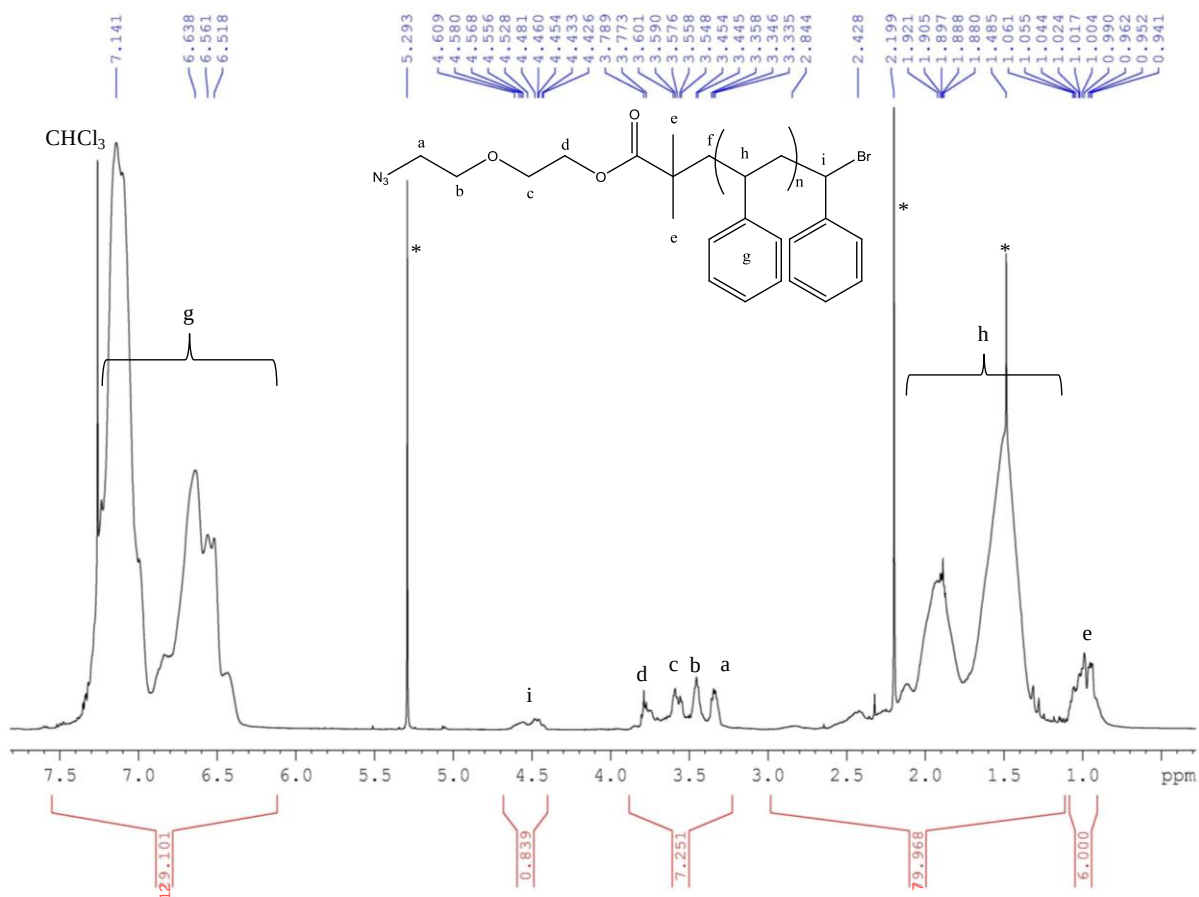


Figure A.II.5 : Spectre RMN (^1H , CDCl_3 , 400MHz) du PS2, *= pics du BHT (2,6-diméthyl-4-phénol), stabilisant du THF. Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 1H40 de réaction, sous vide.

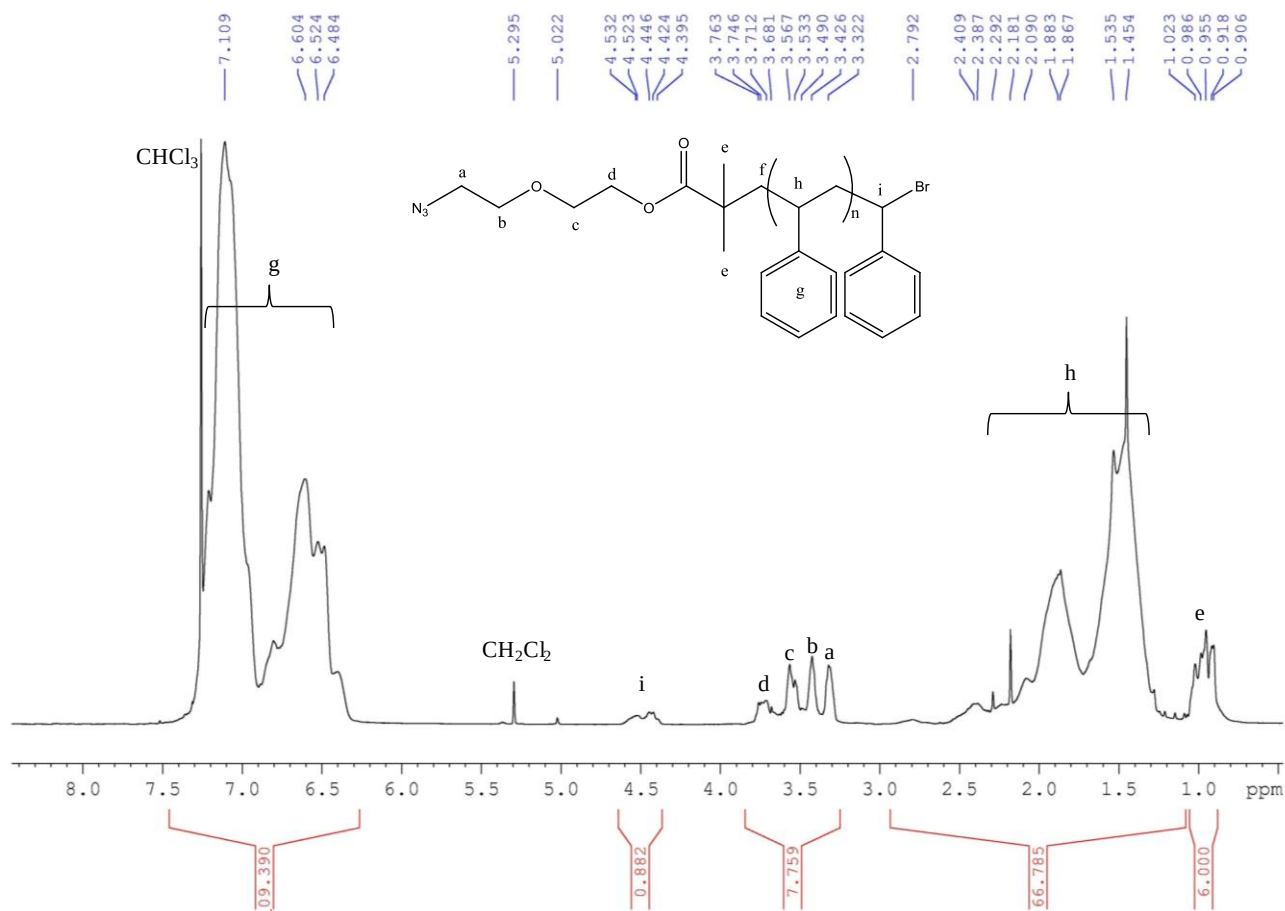


Figure A.II.6 : Spectre RMN (¹H, CDCl₃, 400MHz) du PS3. Conditions expérimentales :

Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 1H40 de réaction, sous azote.

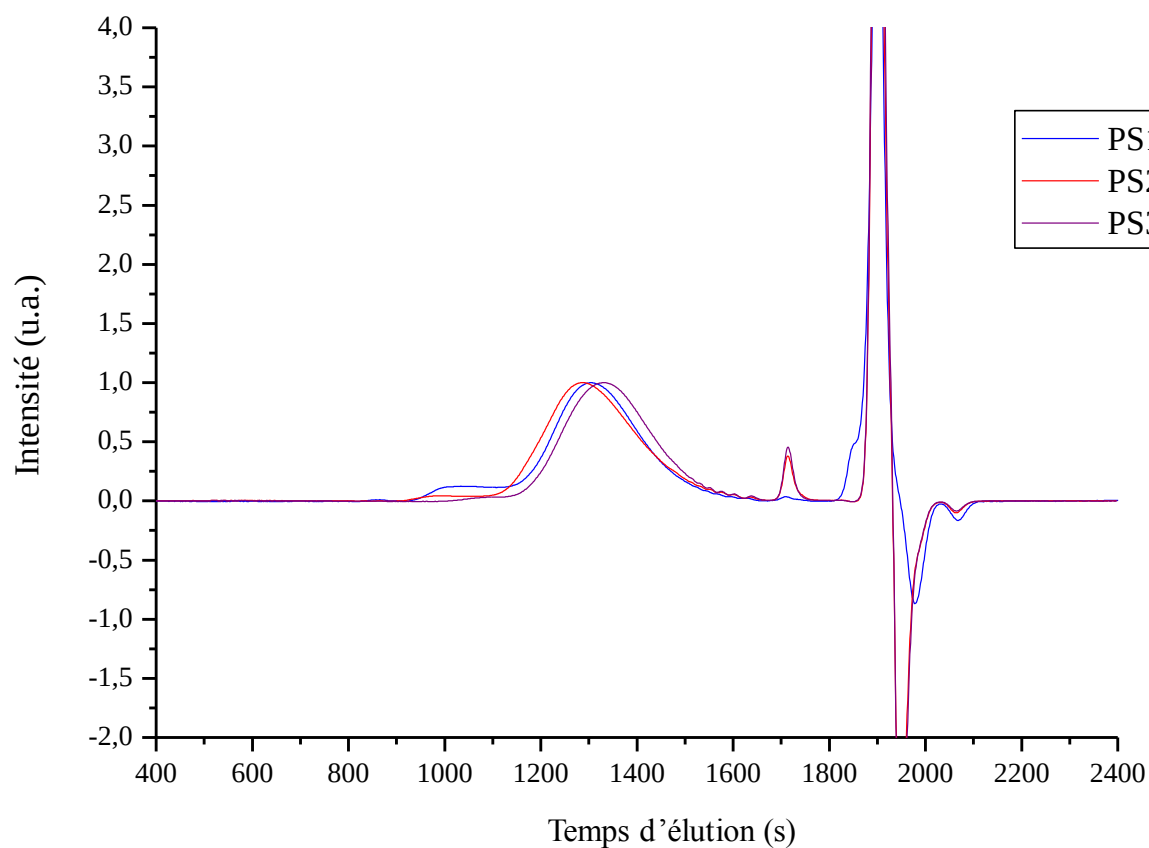


Figure A.II.7 : Chromatographie d'exclusion stérique des PS1, PS2 et PS3, détection RI, éluant : THF. Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 1H40 de réaction.

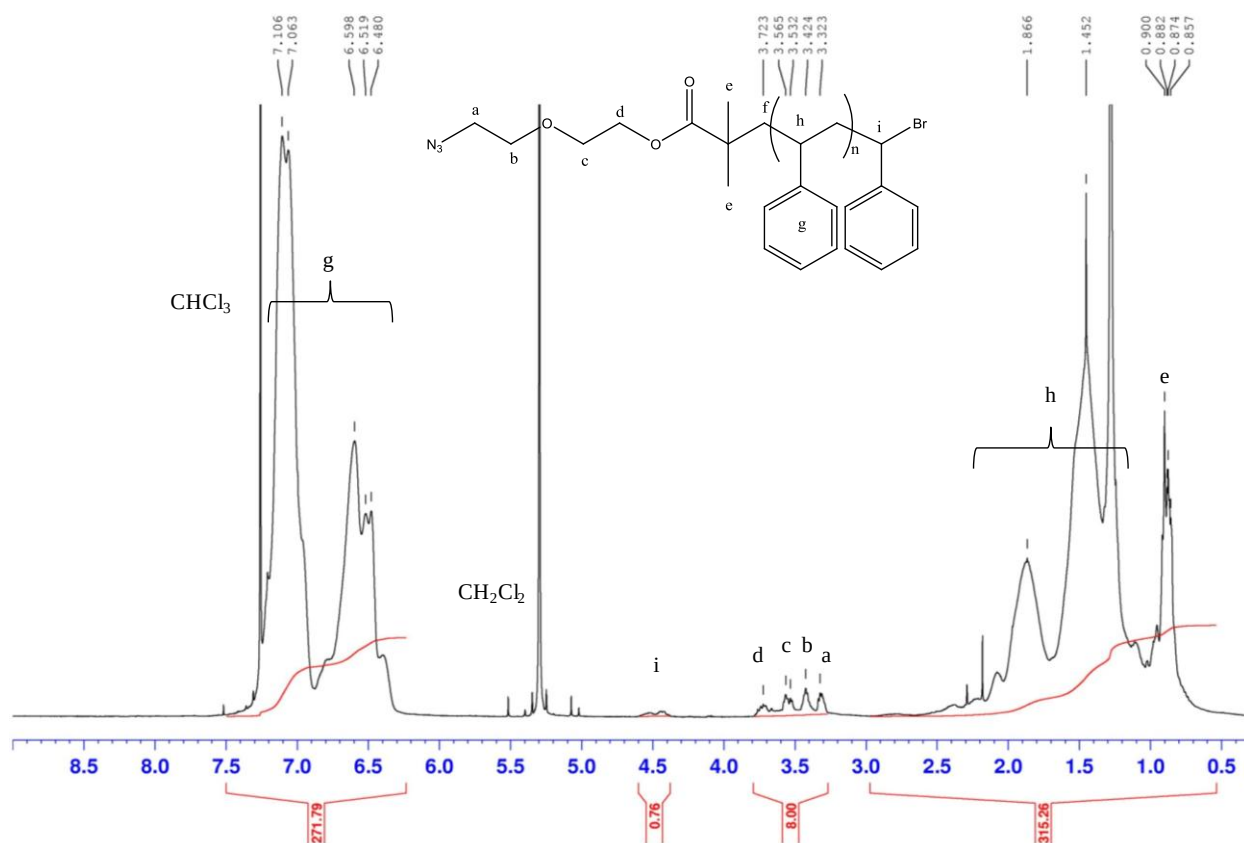


Figure A.II.8 : Spectre RMN (1H, CDCl₃, 400MHz) du PS5. Conditions expérimentales :

Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2H de réaction, sous azote.

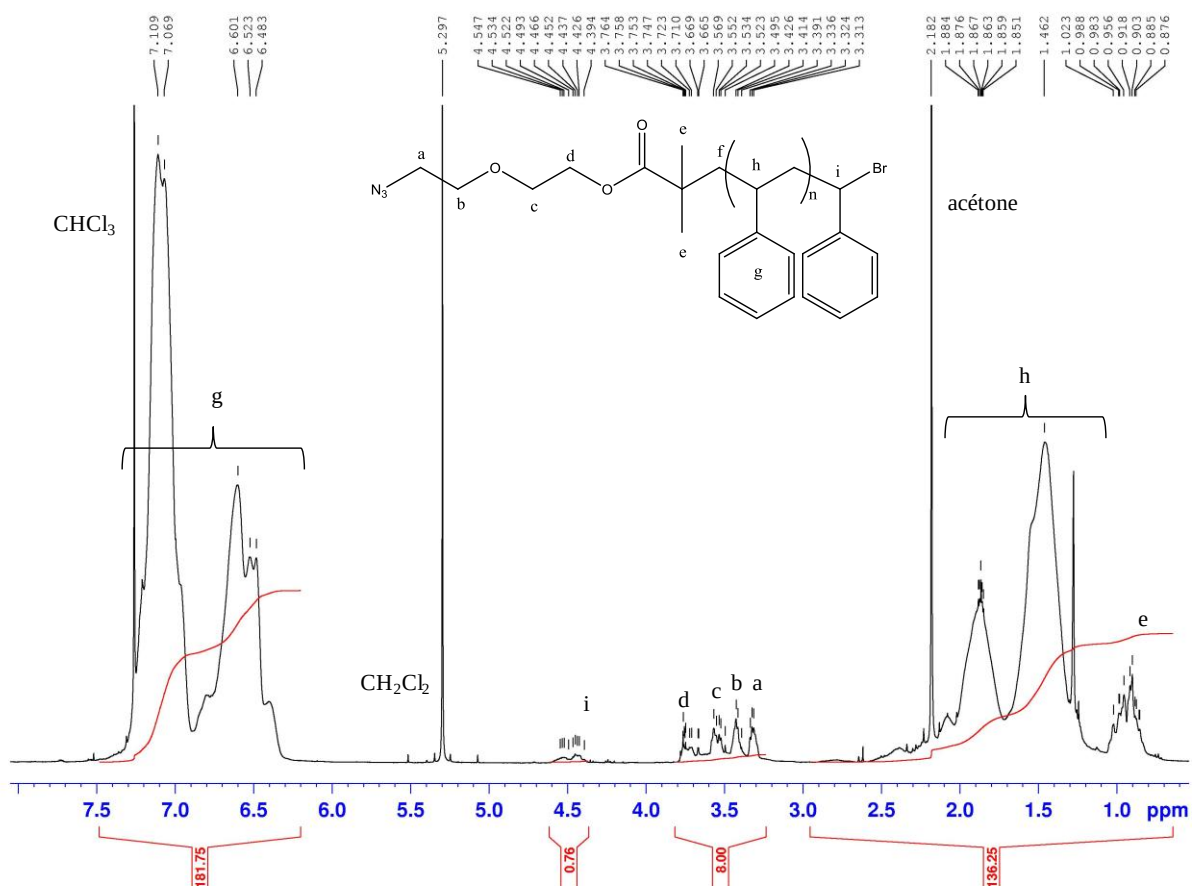


Figure A.II.9 : Spectre RMN (¹H, CDCl₃, 400MHz) du PS6. Conditions expérimentales :

Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2H de réaction, sous azote.

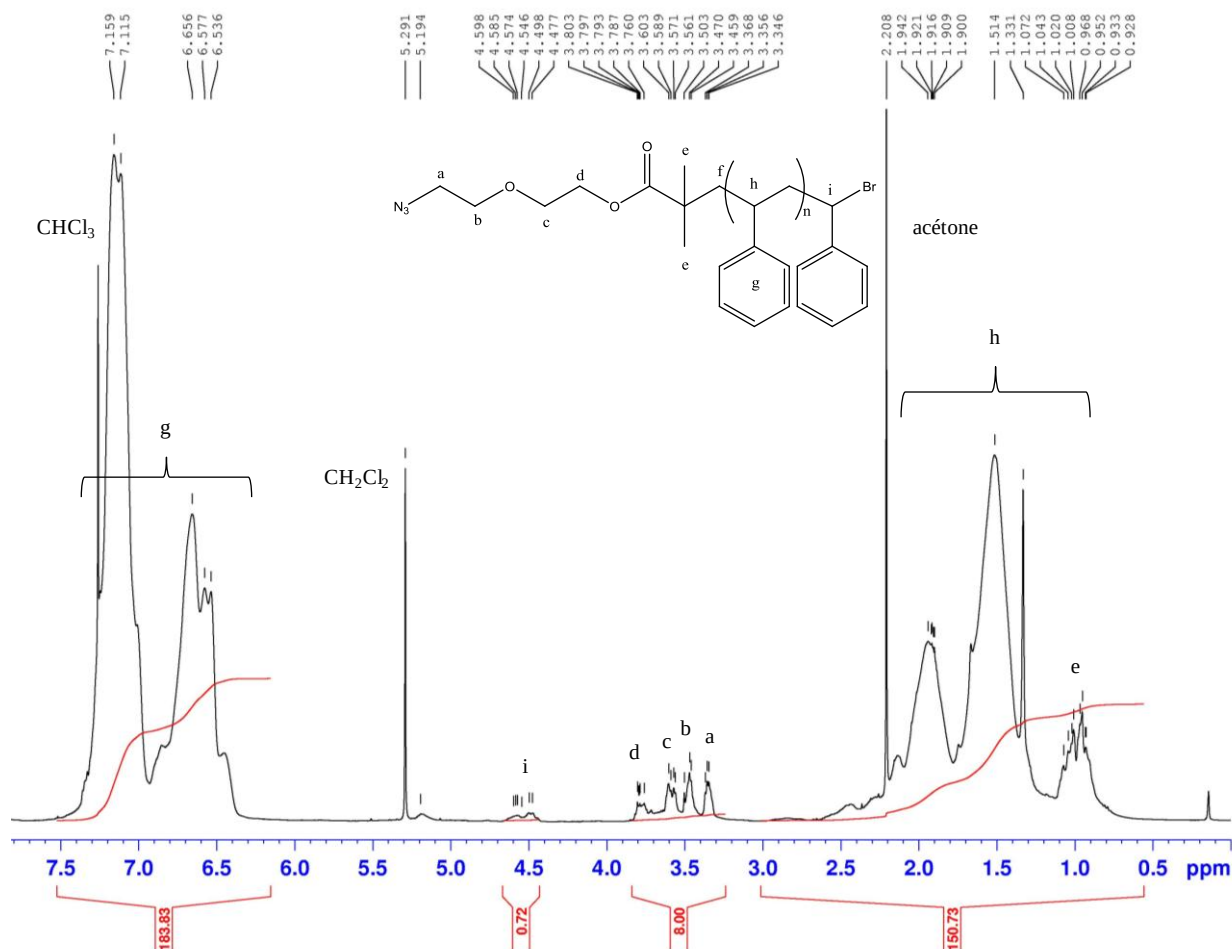


Figure A.II.10 : Spectre RMN (¹H, CDCl₃, 400MHz) du PS7. Conditions expérimentales :

Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2H de réaction, sous azote.

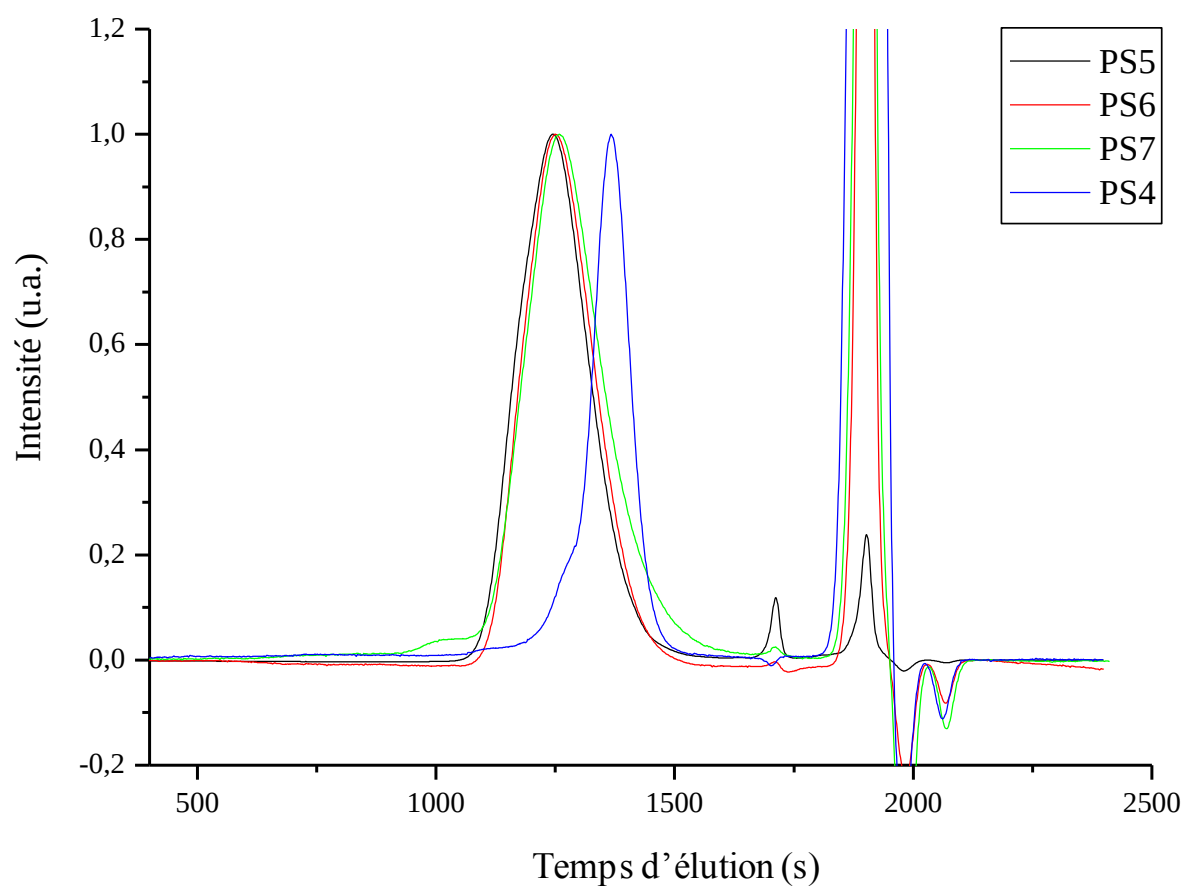
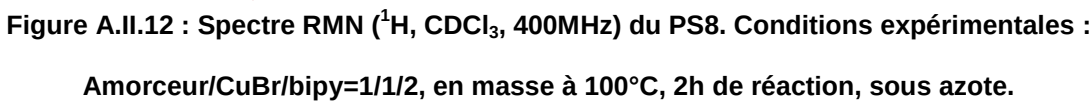


Figure A.II.11 : Chromatographie d'exclusion stérique des PS4, PS5, PS6 et PS7, détection UV, éluant : THF. Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2H de réaction, sous azote.



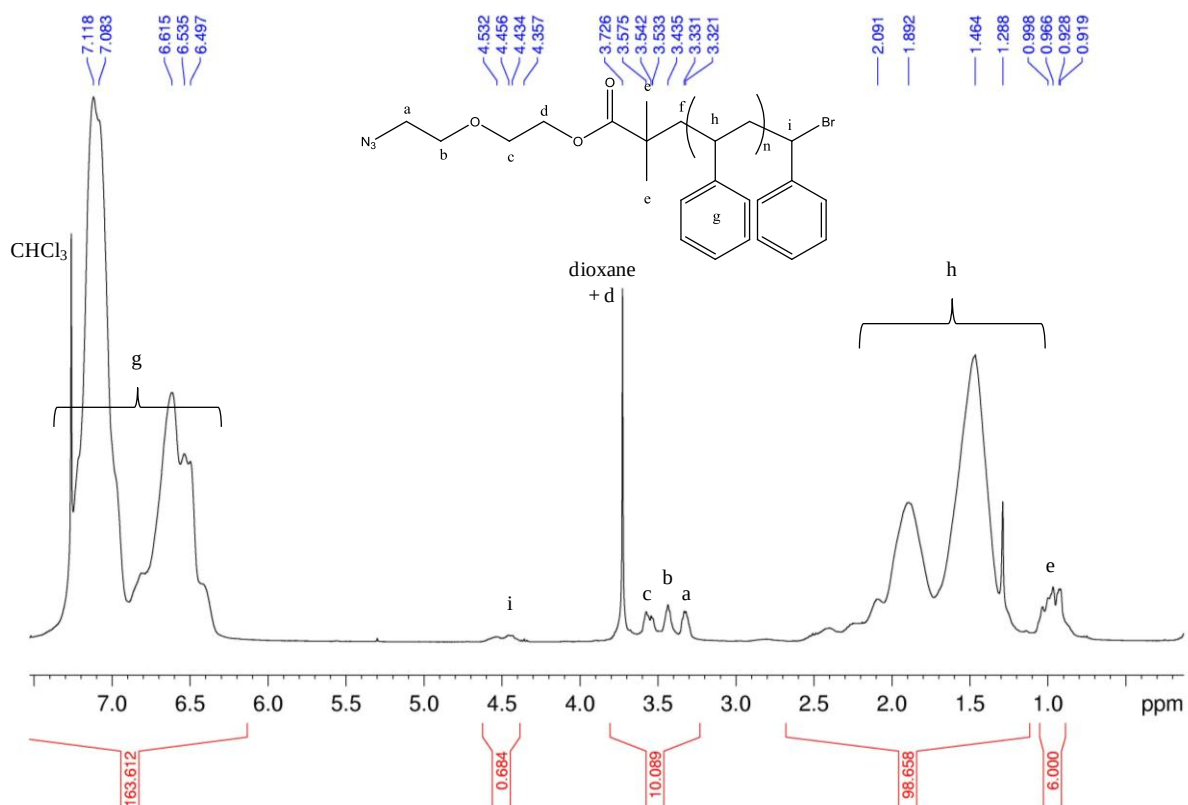


Figure A.II.13 : Spectre RMN (¹H, CDCl₃, 400MHz) du PS9. Conditions expérimentales :
 Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2H de réaction, sous azote.

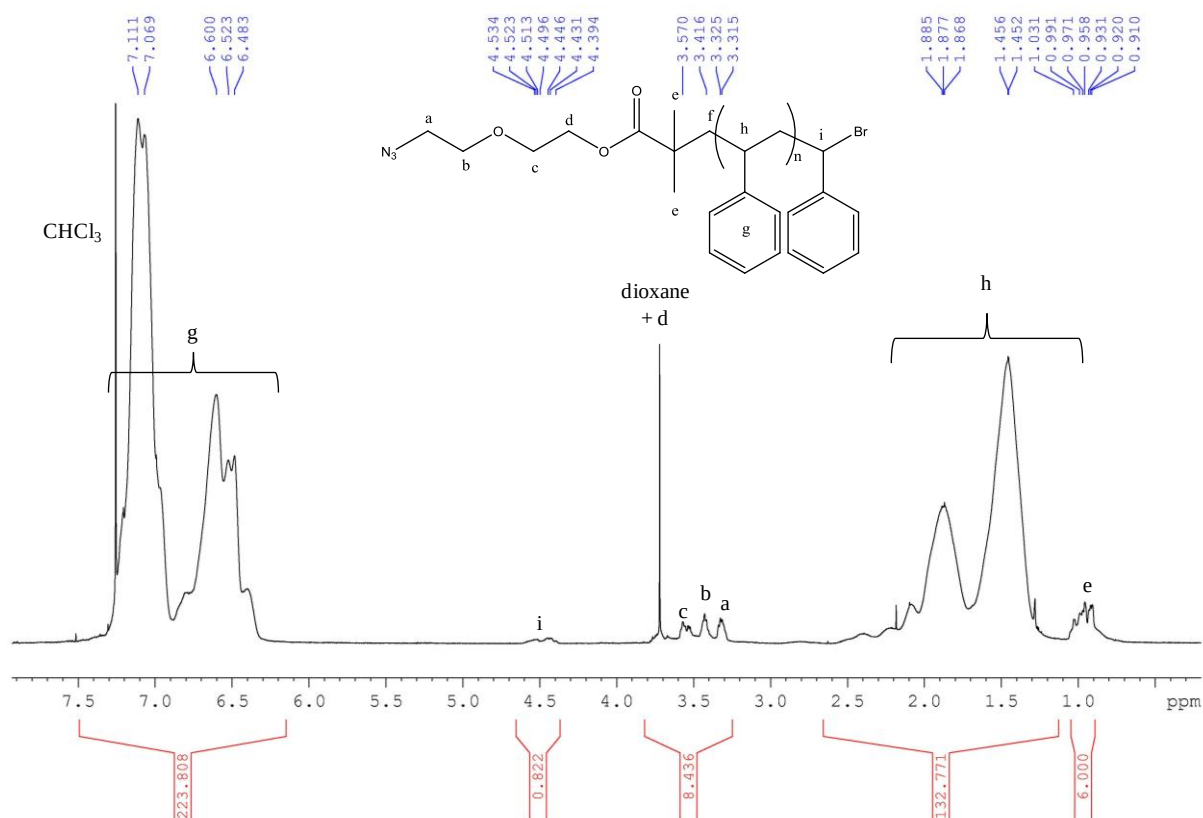


Figure A.II.14 : Spectre RMN (¹H, CDCl₃, 400MHz) du PS10. Conditions expérimentales :

Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2h de réaction, sous azote.

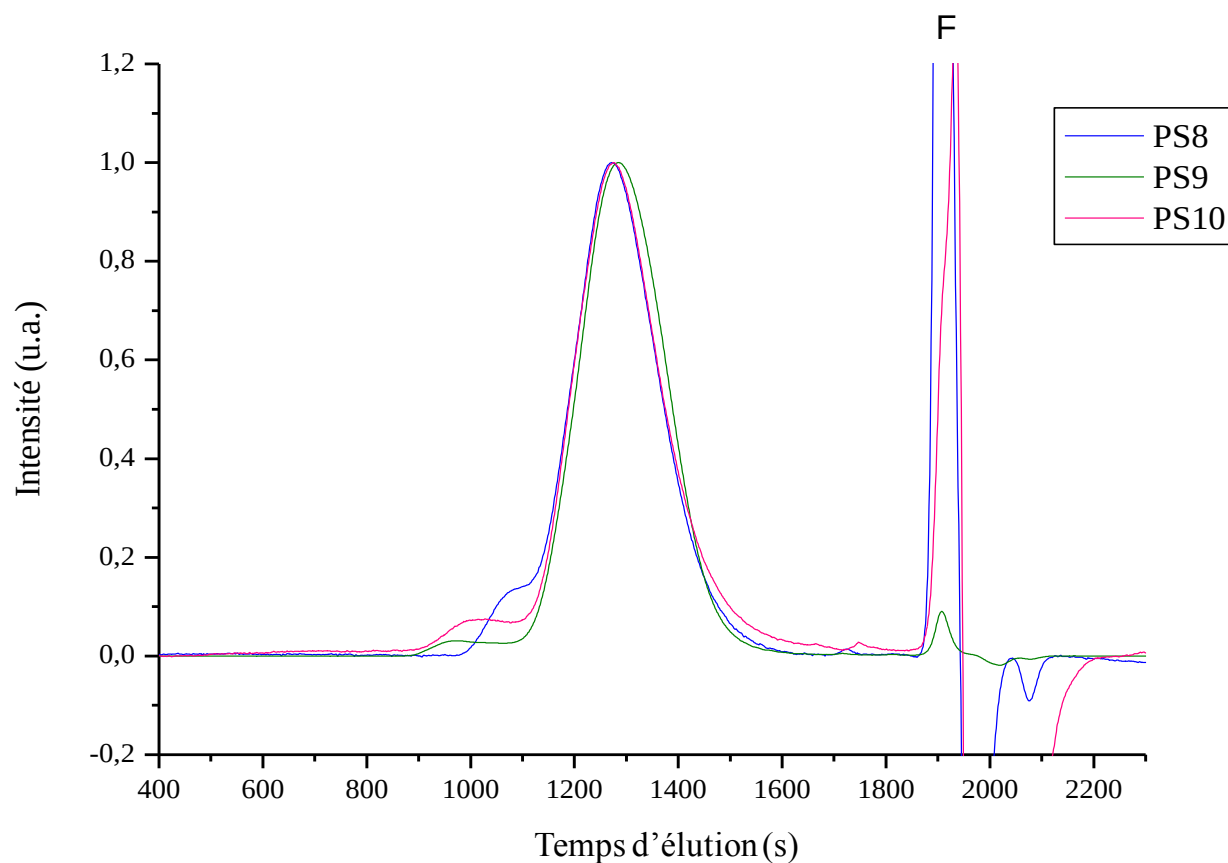


Figure A.II.15 : Chromatogrammes SEC des PS8, PS9 et PS10, détection RI, éluant : THF. Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2H de réaction. F : Marqueur de débit.

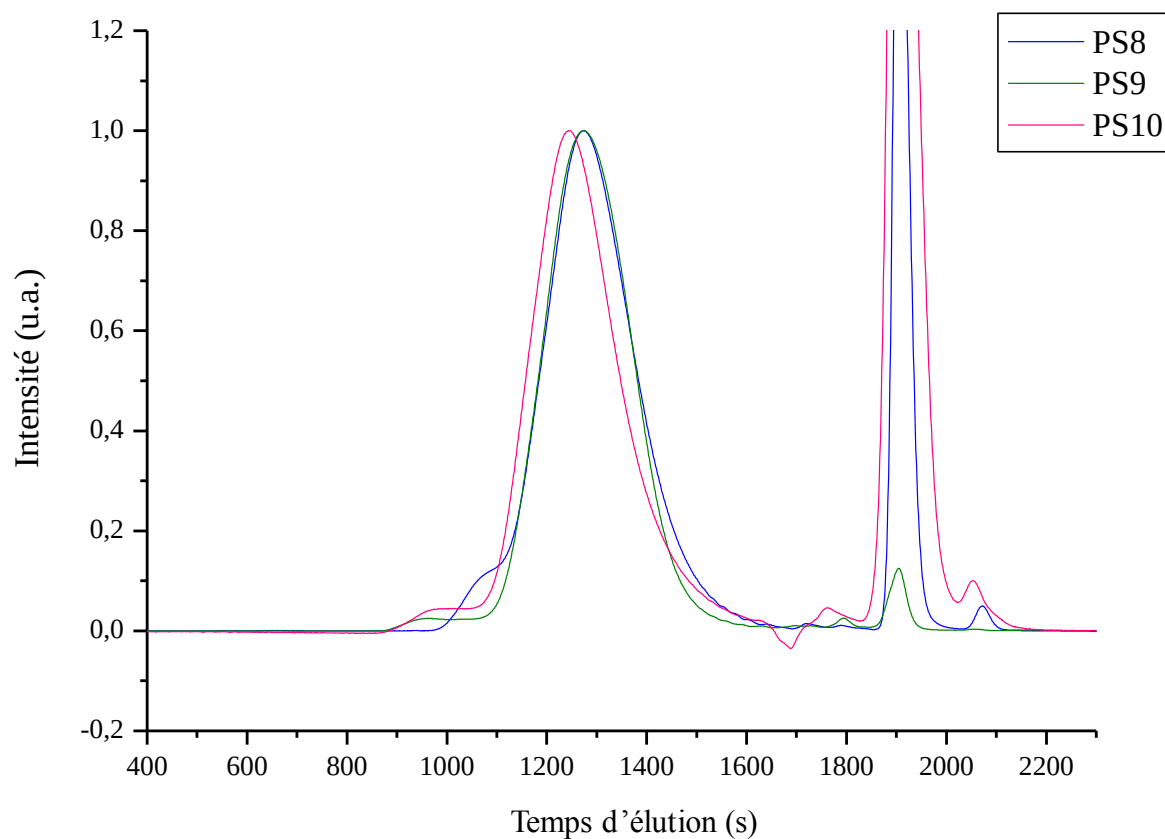


Figure A.II.16 : Chromatographie d'exclusion stérique des PS8, PS9, PS6 et PS10, détection UV, éluant : THF. Conditions expérimentales : Amorceur/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 100°C, 2H de réaction.

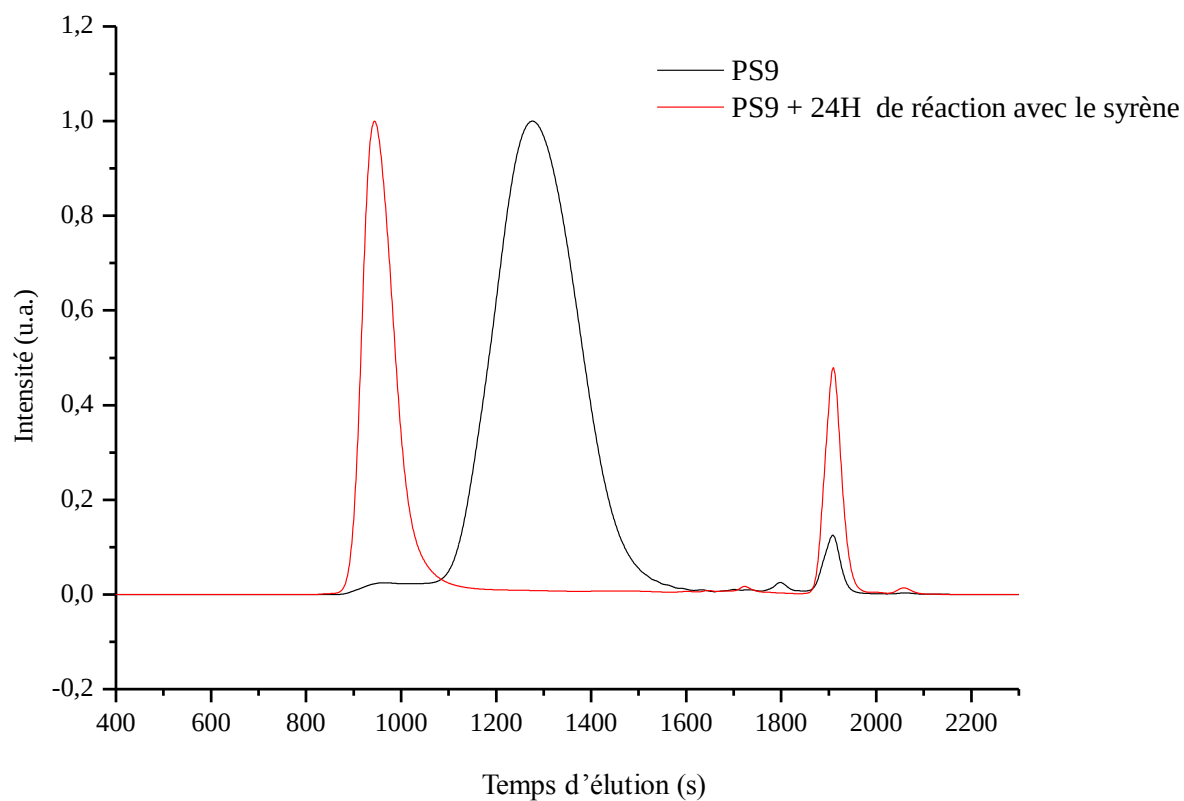


Figure A.II.17 : Chromatogrammes SEC des PS9 et PS9+24h de réaction avec le styrène, détection UV, éluant : THF. Conditions expérimentales : macroamorceur PS9/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 110°C. F : Marqueur de débit.

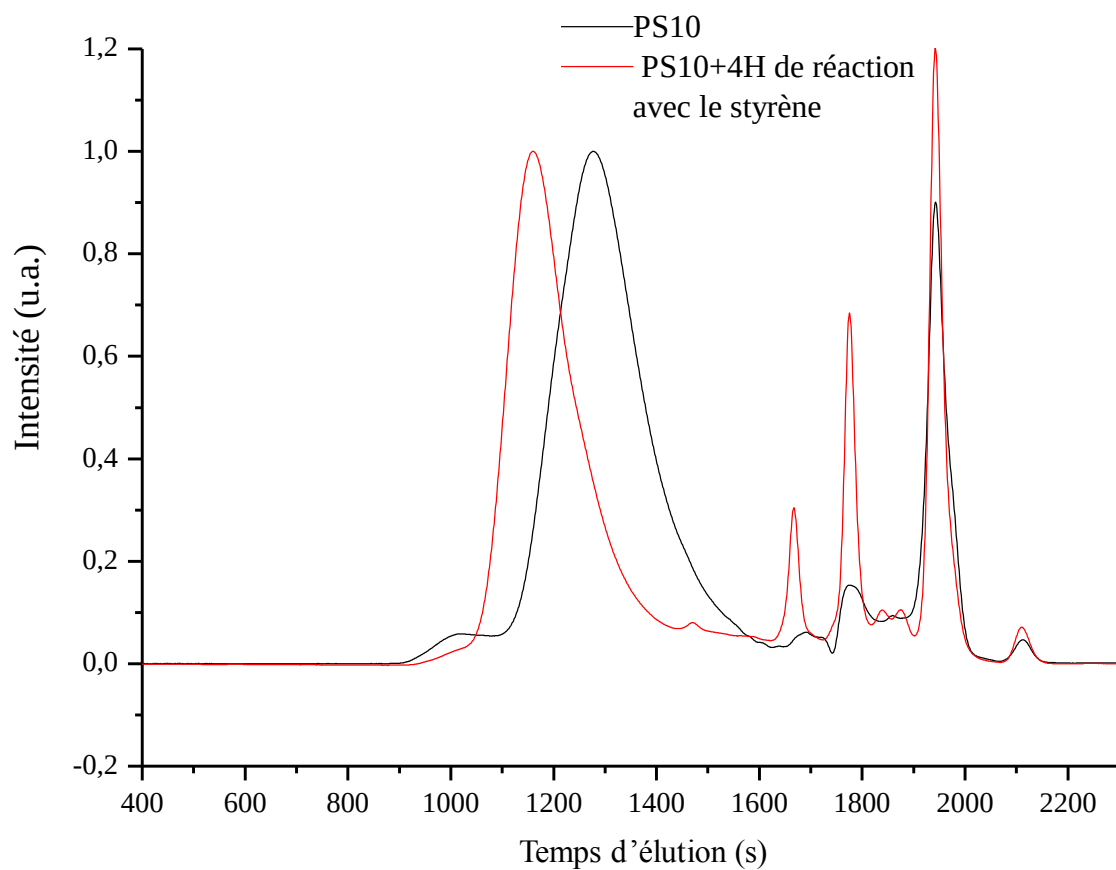


Figure A.II.18 : Chromatographie d'exclusion stérique des PS10 et PS10+4h de réaction avec le styrène, détection RI, éluant : THF. Conditions expérimentales : macroamorceur PS10/CuBr/bipy=1/1/2, en masse à 110°C. F : Marqueur de débit.

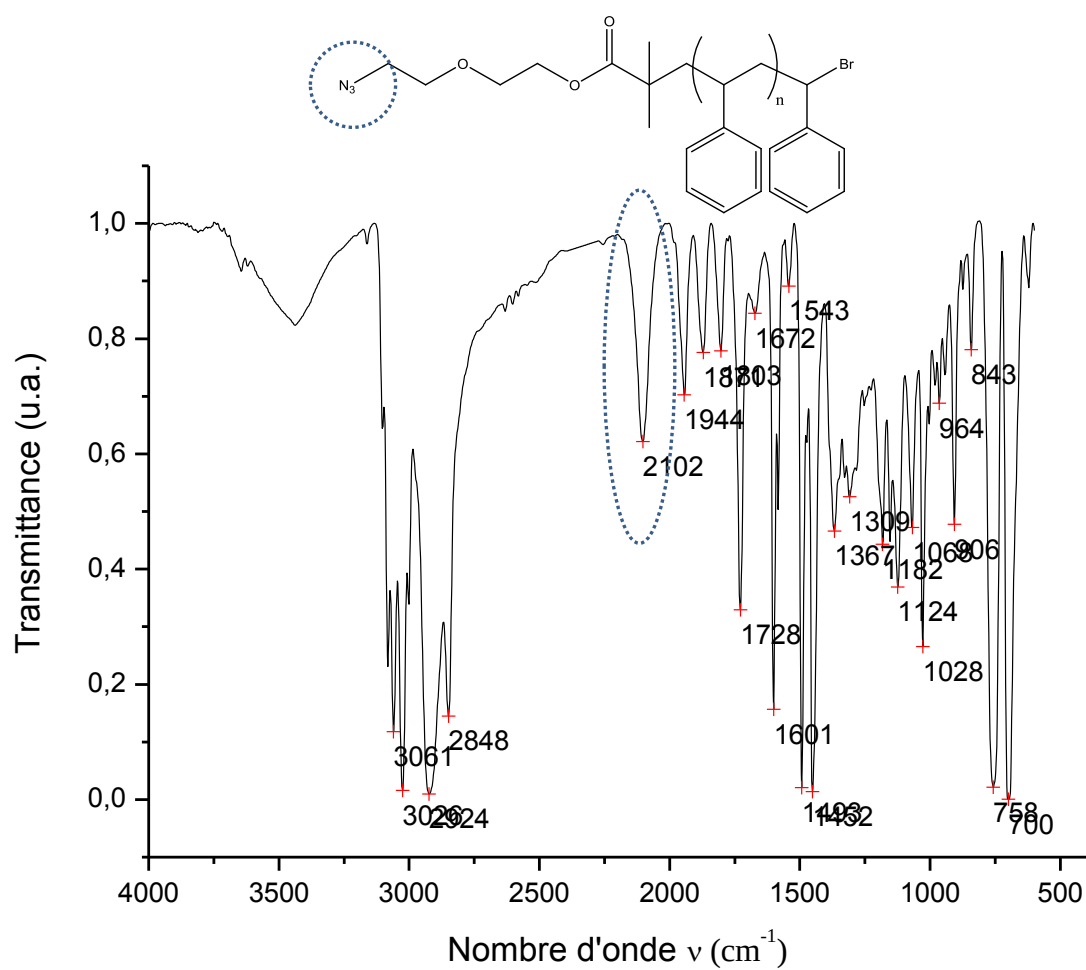


Figure A.II.19 : Spectre FTIR du PS10 dispersé dans une pastille de KBr.

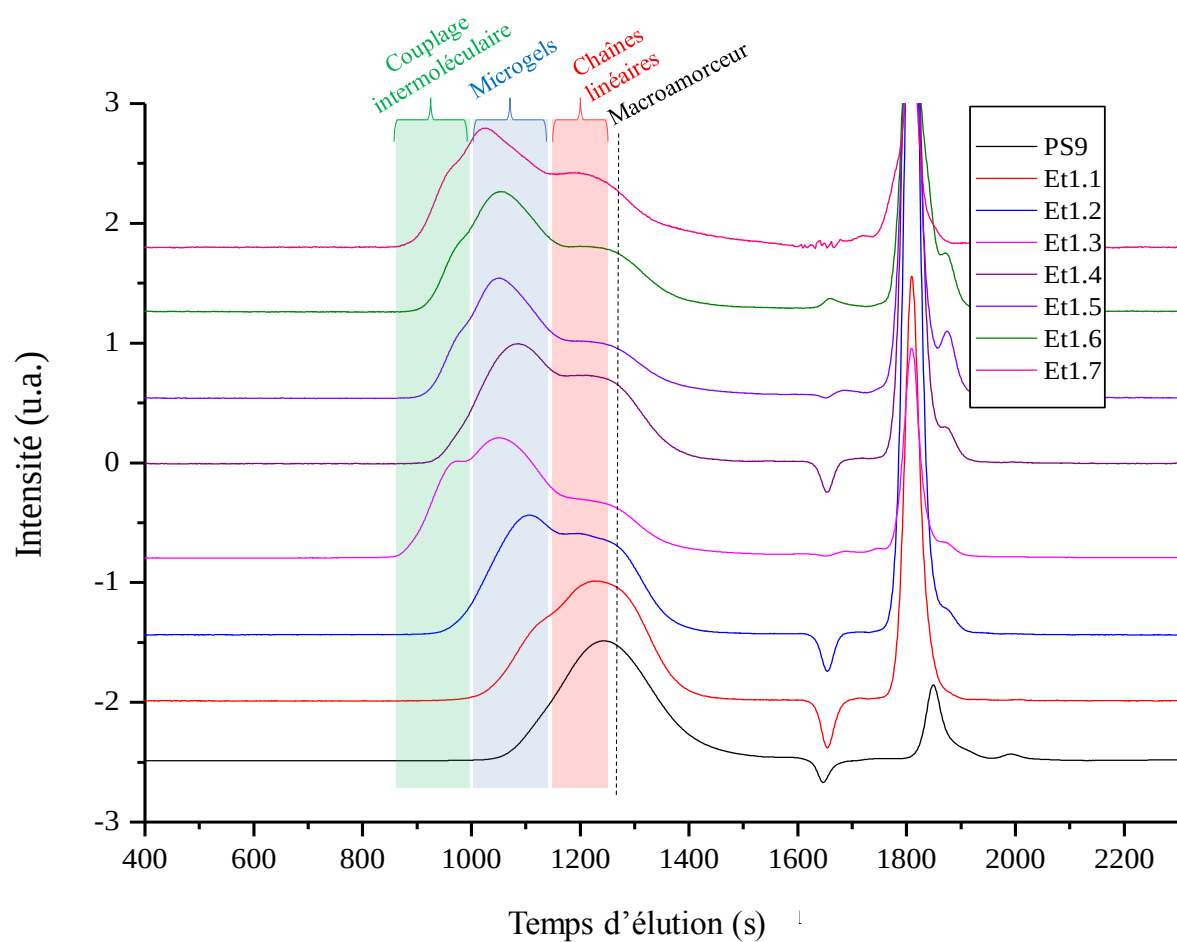


Figure A.II.21. : Chromatographie d'exclusion stérique du PS9 et des microgels Et1.1 à Et1.7.

PS9+30min à 6h de réaction avec le DVB, détection UV, éluant : THF. Conditions
expérimentales : macroamorceur/CuBr/PMDETA/DVB=1/1/1/7, [PS9]=0,06mol/L dans l'anisole à
110°C.

Annexe du Chapitre 4

Annexe du chapitre 4 :

I. Analyses par XPS déconvoluées, par atome (C, N, O, S).

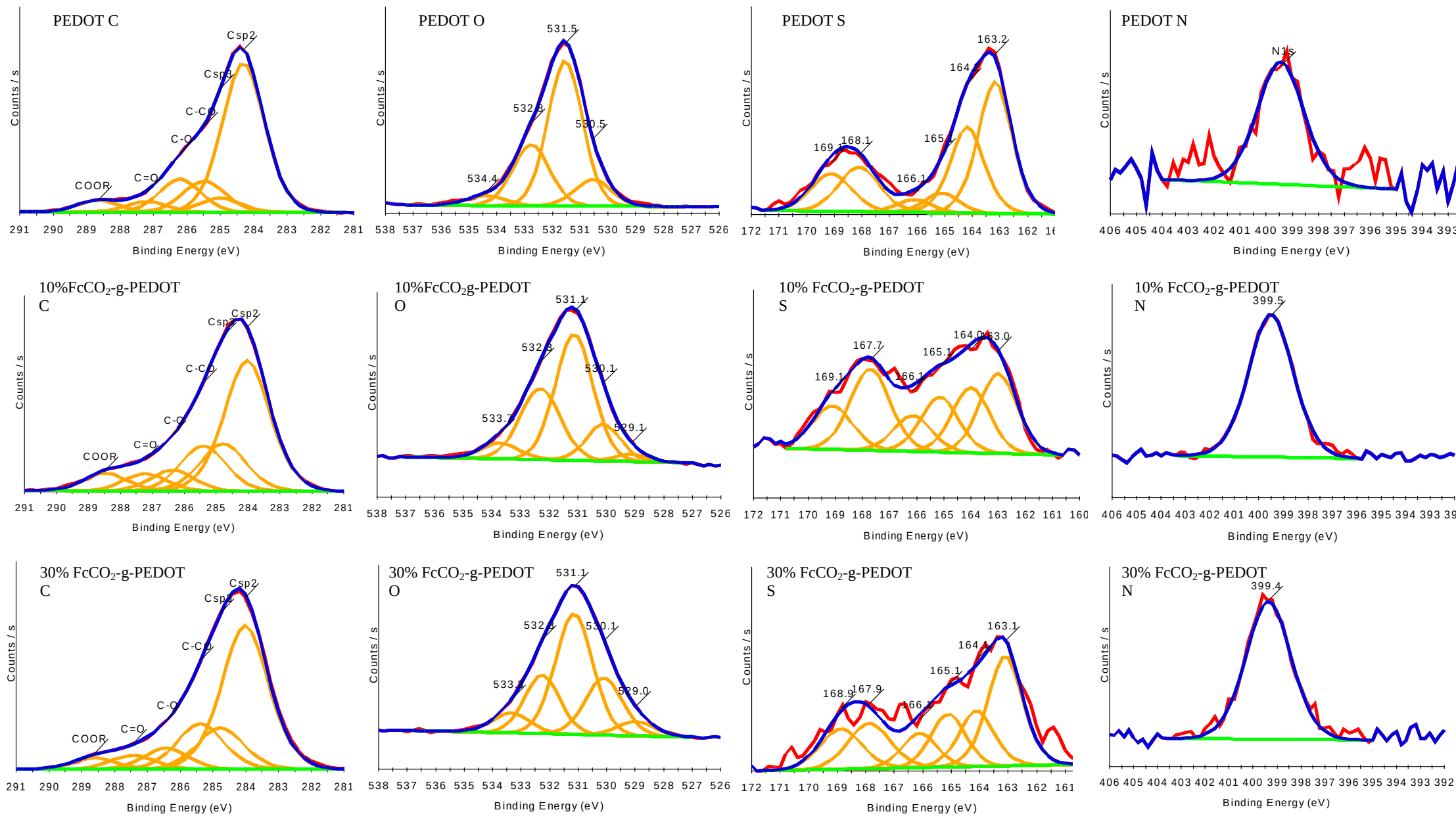


Figure 1 : Analyses par XPS déconvoluées, par atome (C, N, O, S).

II. Calcul du nombre de fonctions hydroxyle présentes sur les particules de PEDOT.

La synthèse des particules de PEDOT a mis en jeu 0,5g de monomère EDOT (3,5mmol) et 0,1g de PVA-g-Py ($\bar{M}_n=88\,000\text{g/mol}$, $\bar{DP}=2\,000$ dont 1 900 unités de PVA et 100 unités vinylalcool estérifiées par des pyrroles).¹ En supposant que tous les PVA-g-Py ont réagi, le rendement de synthèse étant de 60%, on en déduit que, en moyenne, l'échantillon est composé de 0,3g de PEDOT et 0,06g de PVA-g-Py. Les particules synthétisées ont une taille (diamètre) comprise entre 50nm et 100nm.

Soit $\bar{R}$ la valeur moyenne des rayons des particules. Alors $\bar{R}=38\text{nm}$. Les particules, sphériques ont donc un volume moyen $\bar{V}_{\text{particule PEDOT}}=\frac{4}{3}\pi R^3$, $\bar{V}_{\text{particule PEDOT}}=2,30.10^{-22}\text{ m}^3$.

(1)

La valeur de la masse volumique du PEDOT est : $\rho_{\text{PEDOT}}=1,5\text{ g/ml}$.²⁻⁴ Comme nous avons au total 0,3g de PEDOT, cela correspond à un volume total de PEDOT : $V_{\text{tot PEDOT}}=\frac{0,3}{1,5} V_{\text{tot PEDOT}}$

$$V_{\text{tot PEDOT}}=0,2\text{ mL}=0,2.10^{-6}\text{ m}^3. \quad (2)$$

Par (1) et (2) on en déduit le nombre moyen de particules de PEDOT synthétisé N_{PEDOT} :

$$\bar{N}_{\text{PEDOT}} = \frac{V_{\text{tot PEDOT}}}{\bar{V}_{\text{particule PEDOT}}}$$

$$\bar{N}_{\text{PEDOT}} = 8,7.10^{14}\text{ particules synthétisées.} \quad (3)$$

Comme $n_{\text{PVA final}} = \frac{0,06}{88000} = 6,81.10^{-7}\text{ mol}$. La quantité de matière de groupements

hydroxyles est donc : $n_{\text{OH final}} = n_{\text{PVA final}} \times 1900 = 1,29.10^{-3}\text{ mol}$. Si on suppose que les chaînes de PVA sont réparties uniformément sur les particules de PEDOT, alors on aura :

$$n_{\text{OH par particule de PEDOT}} = \frac{1,29.10^{-3}}{8,7.10^{14}} = 1,5.10^{-18}\text{ mol}. \quad (4)$$

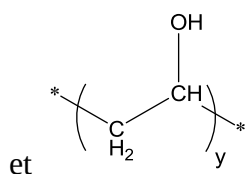
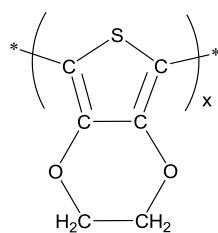
III. Calcul du nombre de fonctions ferrocène présentes sur les particules de Fc-g-PEDOT.

I.1. Estimation de la composition surfacique des particules par XPS.

L'analyse par XPS des échantillons donne les résultats rassemblés dans le tableau ci-après :

Echantillon	C	O	S	Fe	Autres
PVA-g-PEDOT	61,5 ± 3,0	25,0 ± 1,2	2,7 ± 0,13	-	N: 0,9
10%Fc-g-PEDOT	71,1 ± 3,5	19,1 ± 0,95	1,5 ± 0,07	0,6 ± 0,03	N: 4,4 Cl: 0,9
30%Fc-g-PEDOT	71,8 ± 3,5	19,0 ± 0,95	1,2 ± 0,06	0,9 ± 0,04	N: 3,6 Cl: 0,8

Nous savons que l'échantillon PVA-g-PEDOT est constitué de groupements

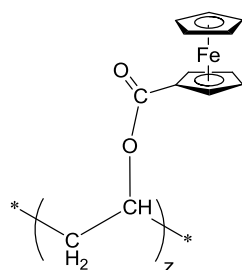


et . Ainsi, la teneur en atomes de carbones, d'oxygène et de soufre, en surface, est due à la contribution de ces deux groupements. Nous pouvons le poser en équation comme suit :

$$\begin{cases} \text{Teneur en atomes de carbone: } 61,5 = 3y + 6x \\ \text{Teneur en atomes d'oxygène: } 25,0 = y + 2x \\ \text{Teneur en atomes de soufre: } 2,7 = x \end{cases}$$

La résolution de ce système montre que $15,1 \leq y \leq 19,6$, ce qui signifie que environ 3 unités monomères de PEDOT présentes en surface de l'échantillon sont entourées de 15 à 20 unités monomères de PVA en moyenne. Cette incertitude quant à la valeur de y est due au fait que cette analyse relate une contribution moyennée sur la surface totale de l'échantillon.

De même, pour les échantillons 10%Fc-g-PEDOT et 30%Fc-g-PEDOT le calcul de la contribution de chacun des groupements sus mentionnés ainsi que de celui-ci-après



mène aux équations suivantes :

➤ pour 10%Fc-g-PEDOT :

$$\begin{cases} \text{Teneur en atomes de carbone: } 71,1 = 3y + 6x + 13z \\ \text{Teneur en atomes d'oxygène: } 19,1 = y + 2x + 2z \\ \text{Teneur en atomes de soufre: } 1,5 = x \\ \text{Teneur en fer: } 0,6 = z \end{cases}$$

La résolution de ce système montre que $15,5 \leq y \leq 18,5$, ce qui signifie que, pour une unité de ferrocène greffée sur le système PVA-g-PEDOT, 2 à 3 (2,5) unités monomères de PEDOT et 25 à 30 unités monomères de PVA sont présentes en surface du système. En d'autres termes, pour 10 unités monomères de PEDOT analysées par XPS, 100 à 120 unités monomères de PVA ont été « vues » et 4 unités de ferrocènes greffées ont été détectées.

➤ De même pour 30%Fc-g-PEDOT :

$$\begin{cases} \text{Teneur en atomes de carbone: } 71,8 = 3y + 6x + 13z \\ \text{Teneur en atomes d'oxygène: } 19,0 = y + 2x + 2z \\ \text{Teneur en atomes de soufre: } 1,2 = x \\ \text{Teneur en fer: } 0,9 = z \end{cases}$$

La résolution de ce système montre que $14,8 \leq y \leq 17,6$, ce qui signifie que, pour une unité de ferrocène greffée sur le système PVA-g-PEDOT, 1 à 2 (1,33) unités monomères de PEDOT et 16 à 20 unités monomères de PVA sont présentes en surface du système. En d'autres termes, pour 10 unités monomères de PEDOT détectées par XPS, 123 à 147 unités monomères de PVA ont été « vues » et 7 à 8 (7,5) unités de ferrocènes greffées ont été détectées.

I.2. Calcul de la quantité de ferrocènes présents en surface des Fc-g-PEDOT.

I.2.a. Pour 10%Fc-g-PEDOT

La taille moyenne des particules est arrondie à 40nm. Soit $\bar{R}_{10\%Fc-g-PEDOT} = 20 \text{ nm}$. Alors $\bar{V}_{10\%Fc-g-PEDOT} = 3,3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$. En gardant le rapport de présence de groupements OH/particule constant **(4)/(1)**, on en déduit le nombre de moles de OH total par particules de 10%Fc-g-PEDOT :

$$n_{OH \text{ total sur une particule } 10\%Fc-g-PEDOT} = \frac{n_{OH \text{ par particule de PEDOT}}}{\bar{V}_{\text{particule PEDOT}}} \times \bar{V}_{10\%Fc-g-PEDOT} \quad (5)$$

$$n_{OH \text{ total sur une particule } 10\%Fc-g-PEDOT} = 2,15 \cdot 10^{-19} \text{ mol.}$$

Si la réaction avait été totale, et n'avait pas provoqué d'agrégation des particules, on aurait eu 10mol% de la totalité des fonctions hydroxyle fonctionnalisées par des Fc, soit

n_{OH} total théorique sur une particule 10%Fc-g-PEDOT = $2,15 \cdot 10^{-20} \text{ mol}$. Or la XPS montre que sur la surface des 10%-Fc-g-PEDOT, un groupement Fc est entouré de 110 groupements PVA. Le ratio molaire est donc de $\frac{n_{Fc}}{n_{OH}} = 3,63\text{mol}\%$. On peut donc en déduire que

$$n_{Fc} \text{ total sur une particule } 10\%Fc-g-PEDOT = 3,63\% \times n_{OH} \text{ total sur une particule } 10\%Fc-g-PEDOT.$$

$$n_{Fc} \text{ total sur une particule } 10\%Fc-g-PEDOT = 7,8 \cdot 10^{-21} \text{ mol par particule.}$$

La quantité Fc présente sur une particule 10%Fc-g-PEDOT est de $7,8 \cdot 10^{-21} \text{ mol}$.

I.2.b. Pour 30%Fc-g-PEDOT

Le même raisonnement s'applique ici. Pour un $\bar{R}_{30\%Fc-g-PEDOT} = 20 \text{ nm}$ alors

$\bar{V}_{30\%Fc-g-PEDOT} = 3,3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$. En gardant le rapport de présence de groupements OH/particule constant **(4)/(1)**, on en déduit le nombre de moles de OH total par particules de 30%Fc-g-PEDOT :

$$n_{OH} \text{ total sur une particule } 30\%Fc-g-PEDOT = \frac{n_{OH} \text{ par particule de PEDOT}}{\bar{V}_{\text{particule PEDOT}}} \times \bar{V}_{30\%Fc-g-PEDOT} \quad (5)$$

$$n_{OH} \text{ total sur une particule } 30\%Fc-g-PEDOT = 2,15 \cdot 10^{-19} \text{ mol.}$$

Si la réaction avait été totale, et n'avait pas provoqué d'agrégation des particules, on aurait eu 30mol% de la totalité des fonctions hydroxyle fonctionnalisées par des Fc, soit

n_{OH} total théorique sur une particule 30%Fc-g-PEDOT = $6,45 \cdot 10^{-20} \text{ mol}$. Or la XPS montre que sur la surface des 30%-Fc-g-PEDOT, 8 groupements Fc sont entourés de 135 groupements PVA. Le ratio molaire est donc de $\frac{n_{Fc}}{n_{OH}} = 5,92\text{mol}\%$. On peut donc en déduire que

$$n_{Fc} \text{ total sur une particule } 30\%Fc-g-PEDOT = 5,92\% \times n_{OH} \text{ total sur une particule } 30\%Fc-g-PEDOT.$$

$$n_{Fc} \text{ total sur une particule } 30\%Fc-g-PEDOT = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol par particule.}$$

La quantité Fc présente **sur une particule** 30%Fc-g-PEDOT est de l'ordre de $1,3.10^{-20}$ mol.

1. Mumtaz, M.; Ibarboure, E.; Labrugère, C.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Macromolecules* **2008**, 41, (23), 8964-8970.
2. Niu, L.; Kvarnström, C.; Fröberg, K.; Ivaska, A. *Synth. Met.* **2001**, 122, (2), 425-429.
3. Yu, C.; Evmenenko, G.; Kmetko, J.; Dutta, P. *Langmuir* **2003**, 19, (23), 9558-9561.
4. Luo, S.-C.; Mohamed Ali, E.; Tansil, N. C.; Yu, H.-h.; Gao, S.; Kantchev, E. A. B.; Ying, J. Y. *Langmuir* **2008**, 24, (15), 8071-8077.

RESUME

Des poly(styrène)s (PS) et poly(oxyde d'éthylène)s (PEO) d'architectures ramifiées et des particules semi-conductrices de poly(3,4-éthylènedioxythiophène)s (PEDOT) ont été synthétisés et utilisés comme supports pour le greffage de ferrocènes (Fc) en leur périphérie. Le greffage s'est effectué par cycloaddition de Huisgen dans le cas des PS et par estérification dans le cas des POE et des PEDOT. La mise en évidence d'une possible interaction entre la terminaison azoture des PS et le système catalytique employé pour la polymérisation radicalaire contrôlée a été faite dans ce travail. Les systèmes obtenus ont été caractérisés et testés par voltampérométrie cyclique pour évaluer leurs propriétés dans le stockage d'électrons pour une application de batterie moléculaire. Les groupements ferrocène peuvent être oxydés et réduits de façon réversible sur les PEO-Fc et les PS-Fc. Pour un taux élevé de Fc, un phénomène de transfert de charge entre le cœur PEDOT et les Fc périphériques a été mis en évidence par voltampérométrie cyclique.

ABSTRACT

Energy storage system have been developed by grafting ferrocene (Fc) moieties on branched or hyperbranched polystyrene (PS) and polyethyleneoxide (PEO), and on semi-conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) particles. Huisgen cycloaddition has been used to graft Fc at the periphery of PS stars, leading to PS-Fc. Synthesis of PEO-Fc and PEDOT-Fc has been done by esterification reaction. A possible interaction in between azido moieties and the catalytic system used for controlled radical polymerization of styrene has been evidenced in this study. Performances as molecular batteries of PS-Fc, PEO-Fc and PEDOT-Fc have been assessed by cyclic voltammetry. Fc moieties can be reversibly oxidized and reduced on PS-Fc and POE-Fc. For high ferrocene content, cyclic voltammetry showed the occurrence of charge transfer between ferrocenyl groups and oxidized PEDOT core.