



HAL
open science

Etude de nouveaux systèmes amorceurs pour des polymérisations radicalaires ou cationiques

Mohamad Ali Tehfe

► **To cite this version:**

Mohamad Ali Tehfe. Etude de nouveaux systèmes amorceurs pour des polymérisations radicalaires ou cationiques. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011. Français. NNT : 2011MULH4109 . tel-00694133

HAL Id: tel-00694133

<https://theses.hal.science/tel-00694133>

Submitted on 3 May 2012

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

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

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

THÈSE

N° d'ordre :

Présentée par

TEHFÉ Mohamad-Ali

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE-PHYSIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE**

Sujet :

**Étude de Nouveaux Systèmes Amorceurs pour des Polymérisations
Radicalaires ou Cationiques**

Soutenue le 16 Septembre 2011

devant la Commission d'Examen

Dr. Didier GIGMES	Université Aix-Marseille 1	Rapporteur
Prof. André MERLIN	Université Nancy 1	Rapporteur
Prof. Xavier ALLONAS	Université de Mulhouse	Membre
Prof. Mathias DESTARAC	Université Toulouse 3	Membre
Prof. Jean-Pierre FOUASSIER	Université de Mulhouse	Codirecteur de thèse
Prof. Jacques LALEVÉE	Université de Mulhouse	Directeur de thèse

Je dédie ce travail

A tous ceux qui me sont chers

*A mes très chers **parents***

*A ma belle épouse : **Fatmé***

*A mes chères sœurs : **Layal et Zeinab***

*A mon cher frère : **Ali***

A tous mes proches amis



Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM) sous la direction des Professeurs Jean-Pierre FOUASSIER et Jacques LALEVÉE.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Pr. Jean-Pierre FOUASSIER qui par ses conseils judicieux m'a donné l'occasion de connaître le plaisir de la recherche.

Ma reconnaissance s'exprime évidemment au Pr. Jacques LALEVÉE pour sa confiance s'en cesse renouvelée, sa grande disponibilité, sa passion communicative et sa générosité intellectuelle à l'origine de nombreux débats.

Je remercie vivement le Pr. Xavier ALLONAS pour m'avoir accordé sa confiance en m'accueillant au sein de son laboratoire, ainsi que pour m'avoir fait l'honneur et le plaisir de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements au Pr. André MERLIN et Dr. Didier GIGMES pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et pour leurs commentaires très réconfortants pour moi. J'adresse aussi mes remerciements au Pr. Mathias DESTARAC pour avoir accepté d'être le président du jury de cette présente thèse

Ce travail est le résultat d'étroites collaborations avec différentes équipes (Dr. Nicolas BLANCHARD – UHA ; Pr. Dennis CURRAN – Pittsburg ; Dr. Didier GIGMES – Université de Provence ; Pr. Max MALACRIA, Dr. Emmanuel LACÔTE – UPMC). J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à ces personnes pour leur aide très précieuse.

Un grand Merci au Dr. Fabrice MORLET-SAVARY pour son aide indispensable et son amicale disponibilité. Je voudrais également à remercier le Pr. Tayssir HAMIEH de l'Université Libanaise de Beyrouth pour son aide et ses conseils avisés.

Remerciements

Un grand merci va également à tous mes amis et collègues du Laboratoire, avec qui j'ai passé des moments conviviaux. Je n'oublie pas tous ceux qui m'ont apporté leur aide et ont contribué à la réalisation de ce travail (étudiants, stagiaires, etc ...).

A Vous mes parents, je vous dis un immense Merci. Je vous suis infiniment reconnaissant pour votre soutien, votre patience et vos encouragements. Je voudrais également remercier mes sœurs Layal et Zeinab, mon frère Ali, ainsi que tous mes amis qui m'ont perpétuellement encouragé et soutenu.

Enfin, je ne pourrais oublier de remercier ma charmante épouse Fatmé HAMDAN qui de part son sourire et sa gentillesse m'a aidé, soutenu et guidé tout au long de cette thèse.

Sommaire

Introduction générale	1
Partie I: La photopolymérisation radicalaire	8
1. Introduction	8
2. Principe	8
3. Mécanismes réactionnels	9
3.1. Réaction de photoamorçage	9
3.2. Réaction de propagation.....	10
3.3. Réaction de terminaison	11
4. Systèmes photoamorçeurs conventionnels	11
4.1. Photoamorçeurs de type I	12
4.2. Photoamorçeurs de type II.....	13
5. Les systèmes photoamorçeurs susceptibles de fonctionner dans le visible	14
6. Choix et rôle d'un photosensibilisateur	16
7. Transfert d'énergie	17
8. Transfert d'hydrogène	17
9. La photo-réduction	17
10. L'inhibition par l'oxygène	18
11. La cinétique des réactions de photopolymérisation radicalaire	19

Chapitre I. Photopolymérisation radicalaire amorcée par des systèmes de type I basés sur les radicaux silyles ou germyles	25
A. Photoamorceurs de type I.....	27
1. Efficacité de polymérisation	29
2. Rôle des monomères	32
3. Conclusion	33
B. Nouveaux photoamorceurs à chromophores Xanthone et Thioxanthone.....	33
1. Propriétés comme photoamorceur.....	33
2. Comportements photochimiques caractérisés par la technique LFP	35
3. Radicaux observés par la technique RPE-Spin Trapping	37
4. Propriétés des radicaux et des états excités	38
5. Conclusion	39
C. Les silyloxamines :Nouveaux systèmes photoamorceurs de type I pour la photopolymérisation radicalaire.....	39
1. Molécules étudiées	39
2. Propriétés d'absorption et orbitales moléculaires impliquées	40
3. Photolyse des silyloxyamines	41
4. Radicaux observés par la technique de RPE-Spin Trapping.....	42
5. Considérations énergétiques.....	43
6. Comportements photochimiques caractérisés par LFP.....	44

7. Réactivité en tant que photoamorceurs.....	45
8. Conclusion	46
D. Les acylgermanes : une nouvelle classe de photoamorceur de haute performance.....	46
1. Molécules étudiées	46
2. Réactivité en tant que photoamorceurs.....	47
3. Comportements photochimiques caractérisés par LFP.....	49
4. Radicaux observés par la technique de RPE-Spin Trapping.....	50
5. Conclusion	50
Chapitre II. Photopolymérisation radicalaire amorcée par des systèmes de type II basés sur un arrachement d'hydrogène	55
A. Composés utilisés :Photoamorceurs, Silanes (additifs/co-amorceurs) et monomères	55
1. Efficacité pratique des silanes	56
2. Rôle du sel d'ionium dans les systèmes à trois composants (PA/organosilane/ Ph_2I^+)	58
3. Conclusion	59
B. Les poly(hydrosilanes) comme sources des radicaux silyles et utilisation comme amorceurs de polymérisation	59
1. Composés étudiés.....	60
2. Formation et réactivité des radicaux silyles à partir des PHSs	60
a. Le processus de coupure	60
b. Les PHSs comme donneurs d'hydrogène	62

3. Efficacité de polymérisation des PHSs	63
4. Conclusion	66
C. Nouveaux systèmes photoamorceurs de type II : Combinaison de complexes de métaux de transition avec des silanes.....	
1. Composés étudiés.....	67
2. Réactivité en tant que photoamorceurs.....	67
3. Radicaux observés par RPE-Spin Trapping	70
4. Processus dans les états excités	71
4.1. $Cp_2Mo_2(CO)_6$, $Cp_2Ru_2(CO)_4$, $Mn_2(CO)_{10}$ et $Cp_2Fe_2(CO)_4$: coupure de la liaison métal-métal.....	71
4.2. $ArCr(CO)_3$ et $Fe_2(CO)_9$: la perte du CO	75
4.3. La décomposition des hydroperoxydes par les radicaux centrés sur les métaux.....	76
5. Conclusion	77
Chapitre III. Photopolymérisation radicalaire amorcée par des nouveaux systèmes photoamorceurs basés sur les radicaux boryles ($L \rightarrow B^{\bullet}R_2$)	
A. La formation et la réactivité des radicaux boryles	83
B. Radicaux boryles comme nouvelles structures pour amorcer des polymérisations.....	85
C. Polymérisation radicalaire à température ambiante ($L \rightarrow BR_3/Ph_2I^+$)	87
D. Conclusion.....	88

Partie II: La photopolymérisation cationique	90
1. Rappel sur la photopolymérisation cationique	90
2. Mécanisme de la photopolymérisation cationique	91
Chapitre I. Polymérisation cationique amorcée par un système basé sur le Titanocène	95
1. Composés étudiés.....	95
2. Efficacité en photopolymérisation du systèmes $Ti/TTMSS/Ph_2I^+$	96
3. Mécanismes réactionnels	97
4. Conclusion	101
Chapitre II. Polymérisation cationique amorcée par un système basé sur les Acridinediones	103
1. Acridinediones étudiées	103
2. Les acridinediones sans les systèmes photopolymérisables	104
3. Mécanismes réactionnels	107
4. Conclusion	110
Chapitre III. Polymérisation cationique amorcée par un système basé sur le tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)	112
1. Composés étudiés.....	112

2. <i>Activité en photopolymérisation des systèmes amorceurs : Ru/Ph₂I⁺ et Ru/Silane/Ph₂I⁺</i>	113
3. <i>Quelques considérations sur les mécanismes réactionnels impliqués</i>	115
4. <i>Conclusion</i>	119

***Chapitre IV. Polymérisation cationique amorcée par un système utilisant des radicaux centrés sur les métaux***

122

1. <i>Composés étudiés</i>	123
2. <i>Réactivité en tant que photoamorceurs</i>	123
3. <i>Conclusion</i>	127

***Chapitre V. Polymérisation cationique sous air de monomères époxy renouvelables initiée par la lumière solaire***

129

1. <i>Composés étudiés</i>	129
2. <i>Efficacité des systèmes proposés pour les procédés de photopolymérisation</i>	130
2.1. <i>Irradiation solaire</i>	130
2.2. <i>Irradiation avec une lampe Xénon ou une diode laser (405 nm)</i>	132
3. <i>Mécanismes réactionnels</i>	134
2.1. <i>Les systèmes à base de phosphine oxydes (TPO ; BAPO)</i>	134
2.2. <i>Le système à base d'ITX</i>	136
4. <i>Conclusion</i>	138

***Chapitre VI. Polymérisation cationique sensibilisée par des radicaux silyles pour des systèmes utilisant des photoamorceurs commerciaux***

140

1. Composés étudiés.....	142
2. Photoamorceurs de type I pour la polymérisation cationique dans les systèmes PA/silane/ Ph_2I^+	143
2.1. Expériences de photopolymérisation	143
2.2. Rôle des monomères	144
3. Photoamorceurs de type II pour la polymérisation cationique PA/silane/ Ph_2I^+	146
4. Quelques considérations sur les mécanismes réactionnels	148
5. Conclusion	150
Chapitre VII. La polymérisation thermique cationique activée à température ambiante.....	152
1. Introduction.....	152
2. Composés étudiés.....	153
3. Réactivité de polymérisation.....	153
4. Mécanismes réactionnels	157
5. Conclusion	158
Conclusion générale.....	161
Partie expérimentale	163
1. Spectroscopie Infra-Rouge en temps réel	163
1.1. Généralités	163

1.2. Principe et dispositif expérimental	163
1.3. Préparation des formulations	165
1.3.1. Polymérisation en laminé	165
1.3.2. Polymérisation sous air	166
1.3.3. Grandeurs caractéristiques	166
2. Photolyse laser éclair	168
3. Résonance paramagnétique électronique (RPE)	169
3.1. Principe et dispositif expérimental	169
3.2. Applications	170
3.3. Instrumentation et approche expérimentale	170
3.4. Capture et détection des radicaux : le mode «Spin-Traps».....	171
3.4.1. Principe	171
3.4.2. Les capteurs de radicaux : les «Spin-Traps».....	172
3.4.3. Protocole expérimental	173
3.4.4. Simulation des spectres et interprétation	173
4. Fluorimétrie stationnaire.....	174
5. Mesure de potentiels rédox	174
6. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	174
7. Suivi de l'exothermie réactionnelle.....	174
8. Modélisation moléculaire	175

Bonne lecture

Introduction générale

L'énergie d'activation nécessaire pour induire les réactions chimiques peut être apportée soit sous forme de chaleur soit sous forme de rayonnement (lumière, faisceau d'électrons, micro-ondes...). Alors que le chimiste sait maîtriser depuis longtemps les réactions chimiques par voie thermique, l'utilisation des réactions induites par une source lumineuse n'est apparue qu'au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Désormais, grâce à l'essor technologique des sources lumineuses, les procédés par voie photochimique ont acquis une grande importance [1].

Les réactions de polymérisation qui nécessitent cette énergie d'activation présentent généralement l'avantage de transformer un mélange liquide (monomères) en un matériau solide (polymères) en quelques fractions de seconde seulement [2].

Le principe d'une réaction de polymérisation photoinduite ou photopolymérisation consiste à produire les espèces actives pour amorcer la polymérisation des monomères considérés en exposant la formulation à un rayonnement lumineux. La nature de ces espèces actives dépend directement de la fonctionnalité du monomère (acrylique, vinylique ou époxy par exemple). La création de ces espèces actives (radicaux libres, cations ...) n'a pas lieu par excitation directe du monomère mais par l'intermédiaire d'un additif contenu dans la formulation photosensible : le photoamorceur (ou plus généralement le système photoamorceur s'il y a plusieurs composants).

La chimie des réactions de polymérisation a suscité une grande curiosité pendant les trois dernières décennies [3]. Les procédés de photopolymérisation connaissent actuellement un développement très important. Il est bien difficile de trouver dans le monde en plein développement où nous vivons, un domaine qui n'utilise pas les photopolymères. Ces derniers se retrouvent partout dans notre vie de tous les jours (*Schéma 1*) dans l'industrie des cosmétiques [4], l'agro-alimentaire [5], la menuiserie industrielle [6], l'holographie [7], les revêtements de sol [8], la construction automobile [9], la câblerie, l'industrie de l'emballage, l'électronique, la dentisterie [10], les télécommunications [11], les arts graphiques [12], les peintures [13], les colles [14], etc.

Par ailleurs, de nombreux objets de la vie courante sont déjà protégés ou finis par application de revêtements ou de vernis protecteurs : réflecteurs de lumière, verres de sécurité, disques compacts, skis, objets métalliques, ... C'est pourquoi les procédés de photopolymérisation connaissent un essor très important.

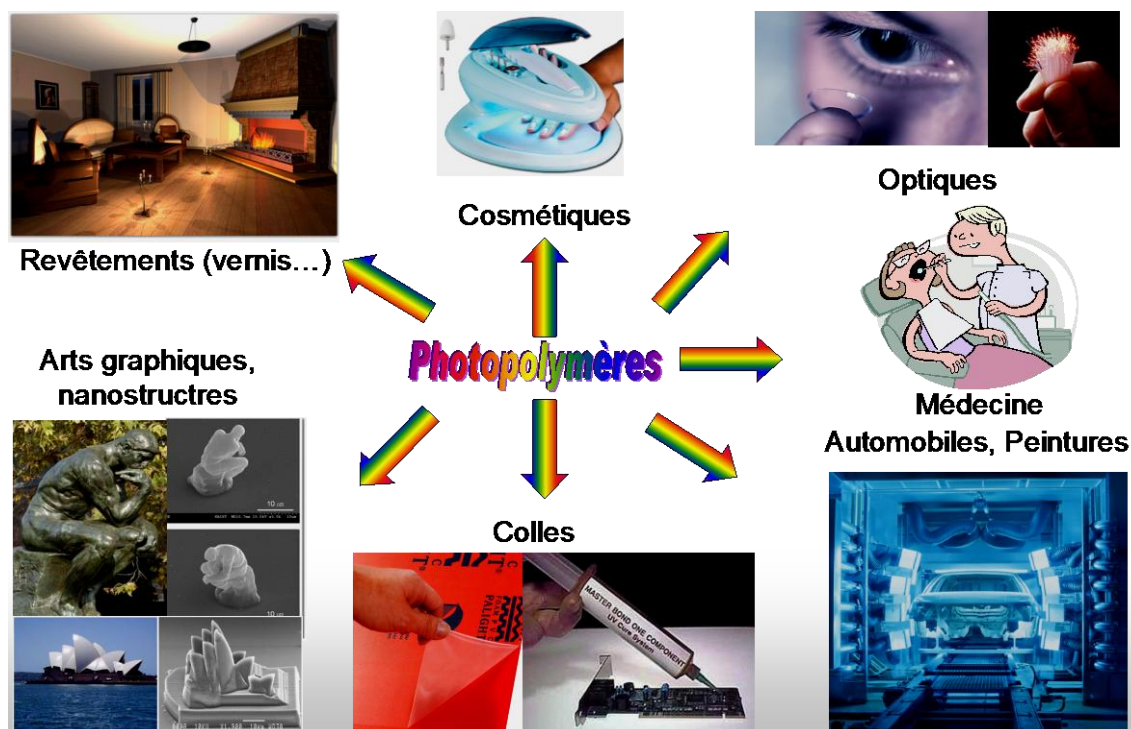


Schéma 1. Domaines et applications de la photopolymérisation.

Les réactions de polymérisation amorcées par voie thermique sont relativement lentes, coûteuses en énergie et nécessitent l'emploi de solvants. À l'opposé, les réactions de photopolymérisation peuvent fournir une alternative intéressante :

- i- la polymérisation est souvent quasi instantanée, le passage de la molécule au matériau polymère s'effectuant en quelques dixièmes de seconde sous irradiation intense. De ce fait, elle nécessite seulement une faible dépense énergétique ;
- ii- la réticulation intervient uniquement dans des zones spatialement bien définies (celles qui sont exposées au rayonnement lumineux) ce qui permet de réaliser des images en relief à haute résolution (le contrôle spatial de la réaction est un avantage unique de la photochimie);
- iii- la réaction peut être déclenchée à un instant précis et être arrêtée à tout moment, grâce à un contrôle temporel de l'irradiation ;
- iv- l'intensité de la source lumineuse est modulable dans une large gamme, ce qui permet de contrôler la vitesse d'amorçage ;

- v- en agissant sur la longueur d'onde du rayonnement lumineux et/ou sur la concentration en photoamorceur, on peut régler la profondeur de pénétration de la lumière et, donc, l'épaisseur de la couche polymère formée (de quelques micromètres à plusieurs millimètres) ;
- vi- les polymérisations photoamorcées sont habituellement réalisées à température ambiante, avec des résines ne contenant pas de solvant (le diluant copolymérise), ce qui réduit l'émission de vapeurs polluantes (aspect écologique) ;
- vii- les matériaux polymères fabriqués par ce procédé ont des caractéristiques techniques qui se comparent souvent très favorablement avec celles des produits obtenus par voie thermique (bonne résistance aux solvants et à l'abrasion, qualité de surface excellente, degré de conversion élevé, absence d'odeur ...).

Le principal objectif de notre travail consiste à trouver des nouvelles molécules efficaces comme photoamorceurs (*PA*) et/ou co-amorceurs (*coA*) pour la photopolymérisation radicalaire (FRP) d'une part et pour la photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (FRPCP) d'autre part. Le schéma ci-dessous présente les grandes étapes d'une réaction de photopolymérisation. L'utilisation d'une chimie radicalaire innovante sera au cœur de ce travail. De nouvelles structures radicalaires non utilisées dans le domaine des systèmes photoamorceurs seront proposées.



Différents aspects concernant le système photosensible devront être pris en compte dans ce travail :

- i) Les systèmes photoamorceurs doivent présenter une bonne solubilité dans les monomères et une bonne absorption de la lumière ;
- ii) Les états excités des photoamorceurs doivent aboutir, avec des rendements quantiques élevés, à la formation de radicaux efficaces vis-à-vis du monomère ;
- iii) des états excités de courte durée de vie pour éviter leur désactivation par l'oxygène ou le monomère ;
- iv) Le photoamorceur et ses photoproduits ne doivent pas être toxiques ;

- v) Les co-amorceurs utilisés doivent être de bons donneurs d'hydrogène;
- vi) Pour pallier au problème de l'air qui inhibe la photopolymérisation radicalaire, la recherche de systèmes peu sensible à l'oxygène reste un grand défi ;
- vii) Dans une photopolymérisation cationique en milieu aéré où un radical réagit avec un sel d'onium, la production de ce radical et son oxydation doivent être des processus efficaces; la sensibilité du radical à l'oxygène devra cependant être minimale ;
- viii) Un faible coût, une grande stabilité au stockage.

La photopolymérisation par voie radicalaire (FRP) de monomère acrylique et/ou par voie cationique (FRPCP) de monomères époxy est largement rencontrée dans le domaine du radiation curing (voir [15]). La recherche de nouveaux systèmes photoamorceurs PA a donc reçu une attention considérable: des exemples récents peuvent être trouvés dans [15g-15j, 16-19]. Les radicaux amorceurs sont générés principalement à partir de composés organiques par une coupure directe (systèmes de Type I) ou par une réaction de transfert d'hydrogène entre un photoamorceur et un co-amorceur (systèmes de Type II). Ces radicaux ont une grande influence sur l'efficacité de la polymérisation.

En FRP, les radicaux générés sont susceptibles d'amorcer une réaction de photopolymérisation mais un inconvénient bien connu concerne l'inhibition par l'oxygène [20]. En effet, l'oxygène à son état fondamental (état triplet) possède des propriétés inhibitrices vis-à-vis des états excités.

Cependant, l'effet négatif de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires se manifeste principalement par les interactions auxquelles il donne lieu avec les espèces radicalaires formées au cours de la polymérisation : les radicaux amorceurs ainsi que les chaînes en croissance peuvent être transformés en radicaux peroxydes qui sont alors inefficaces pour la propagation de la polymérisation.

La présence de l'oxygène provoque essentiellement une baisse de la vitesse de polymérisation mais aussi du taux de conversion final. Il apparaît également au début de l'irradiation un temps d'inhibition au cours duquel il n'y a pas de polymérisation car l'oxygène dissous dans la formulation consomme les premiers radicaux formés. Cet effet inhibiteur de l'oxygène se traduit en pratique également par une mauvaise réticulation à la surface du film. Ceci affecte ainsi profondément les

propriétés finales du polymère. Comme la majorité des réactions de photopolymérisation ont lieu en système ouvert, il est important de trouver des solutions aux inconvénients liés à la présence de l'air lors de la réticulation. Le développement de systèmes photoamorceurs peu sensibles à l'oxygène est un point crucial. Un certain nombre de solutions se sont avérées possible, mais elles ne sont pas toujours réalisables.

Le changement de viscosité d'une formulation peut fortement affecter l'efficacité de la polymérisation sous air. L'interaction radical/oxygène est une réaction généralement contrôlée par la diffusion. La polymérisation ne commence que lorsque l'oxygène est consommé. Dans les échantillons très visqueux ou épais, le processus de ré-oxygénation est très lent, conduisant ainsi à une polymérisation efficace après une période d'inhibition. A l'inverse, dans une très faible viscosité ou des échantillons minces, la ré-oxygénation reste efficace: les conversions finales en monomère sont fortement réduites.

De plus, lorsque l'intensité lumineuse est réduite, la consommation initiale d'oxygène diminue et la quantité de radicaux amorceurs devient alors plus faible. En conséquence, l'inhibition par l'oxygène a un effet d'autant plus néfaste que l'intensité sera faible.

Pour la polymérisation cationique, les radicaux générés sont oxydés par les sels d'onium [21], pour former des cations. Le cation résultant est la structure d'amorçage de la polymérisation [22]. Le principal inconvénient de la **FRPCP** est évidemment la forte sensibilité du système à la présence de l'oxygène (l'addition des radicaux formés à l'oxygène conduit à la formation des radicaux peroxydes qui ne peuvent être oxydés par le sel d'onium).

Les problèmes soulevés ci-dessus sont en général assez bien résolus en FRP dans des conditions d'utilisation de formulations visqueuses et sous fortes intensités lumineuses en utilisant des photoamorceurs commerciaux. Il n'en est pas de même quand, notamment, des conditions expérimentales particulières sont imposées (faibles intensités de lumière, faible viscosité du milieu, épaisseur relativement faible, réaction à l'air). En FRPCP, pratiquement aucune photopolymérisation ne peut être conduite efficacement à l'air.

Pour cela, nous nous sommes intéressés à développer de nouveaux systèmes photoamorceurs qui permettent la polymérisation dans des conditions aérées, sous une irradiation UV et/ou visible peu intense et dans des conditions de faibles viscosités. Pour ce faire, l'idée de base proposée dans ma thèse consistera à recycler les radicaux peroxydes avec formation concomitante de nouveaux radicaux amorceurs. Cela sera réalisé en utilisant différents systèmes photoamorceurs de Type I ou II et/ou des

molécules générant des radicaux (pour la plupart, de nouvelles structures: silyles, germyles, boryles...). Nous avons aussi combiné des systèmes photoamorceurs polyvalents (PA/silane/Ph₂I⁺) pour la polymérisation cationique sous air et sous irradiation douces (LEDs, lampes d'éclairage, diodes laser...). Nous nous intéresserons également à la polymérisation induite par la lumière visible à grandes longueurs d'onde et par la lumière solaire. En effet, ces conditions douces constituent actuellement un grand défi pour les chercheurs dans le domaine du Radiation Curing ou de l'Imaging Laser ainsi que dans d'autres domaines (médecine, optique ...).

Les nouveaux systèmes proposés couvrent un grand nombre de conditions expérimentales. Nous évaluerons l'efficacité des différents photoamorceurs, étudierons leurs états excités et proposerons des mécanismes pour la phase d'amorçage en FRP et FRPCP.

Le manuscrit s'articule autour de deux grandes parties dont le contenu est résumé ci-dessous :

- La première partie se rapporte à la photopolymérisation radicalaire et contient également une étude bibliographique. Elle se divise en trois chapitres consacrés aux :
 - **Systèmes de Type I basés sur les radicaux silyles ou germyles ;**
 - **Systèmes de Type II basés sur un arrachement d'hydrogène ;**
 - **Nouveaux systèmes photoamorceurs basés sur les radicaux boryles (L→B•R₂).**
- La deuxième partie est constituée de sept chapitres (avec bibliographie incorporée) qui traitent du rôle de différents photoamorceurs dans divers milieux en photopolymérisation cationique :
 - **Titanocène ;**
 - **Acridinediones ;**
 - **Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium (II) ;**
 - **Composés organo-métalliques ;**
 - **Photoamorceurs en milieux monomères renouvelables sous lumière solaire ;**
 - **Sources de radicaux silyles basées sur des photoamorceurs de Type I ;**

- **Dans le chapitre sept, des polymérisations thermiques, observées dans certains de nos systèmes, seront étudiées. Cette partie sera courte et concernera les mécanismes observés à température ambiante.**

Une annexe regroupant les différentes techniques expérimentales sera donnée à la fin de ce manuscrit. La vitesse de la réaction de photopolymérisation a été déterminée par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (RT-FTIR). L'efficacité des radicaux générés ainsi que leur réactivité en présence d'oxygène ont été étudiées par photolyse laser éclair (LFP). La résonance paramagnétique électronique (RPE) a été utilisée comme technique complémentaire pour caractériser les radicaux formés.

Partie I: La photopolymérisation radicalaire

1. Introduction :

La réaction de photopolymérisation radicalaire est la réaction la plus importante dans le domaine du séchage UV. Un grand nombre d'études traite du rôle du photoamorceur sur l'efficacité globale du processus [15f,23].

La caractéristique principale d'une photopolymérisation réside dans le fait que les espèces qui amorcent la réaction sont générées par transformation, via absorption de lumière, d'un composé photosensible. Le monomère (l'unité répétitive) ne peut pas jouer ce rôle. Un photoamorceur qui absorbe les radiations incidentes et génère des radicaux libres est ajouté à la formulation; ces espèces radicalaires peuvent alors amorcer la réaction de photopolymérisation (*Schéma 2*).

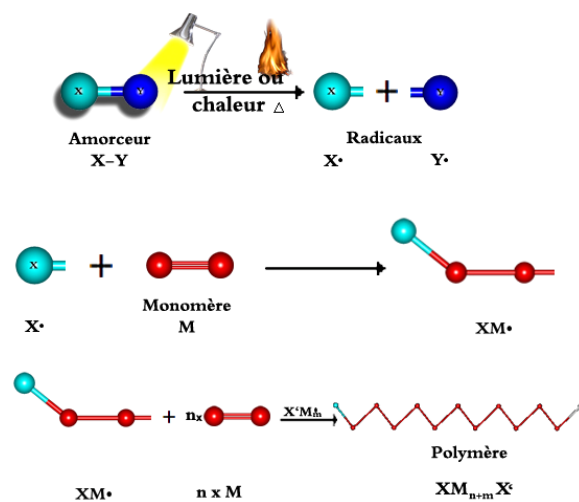


Schéma 2.

La recherche de photoamorceurs avec de nouvelles propriétés reste d'un grand intérêt. L'amorceur est souvent l'élément clé de la polymérisation: outre le fait qu'il permet à la réaction de démarrer, il conditionne largement la vitesse de ce processus. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant qu'il soit à l'origine de très nombreuses études [15a,24].

2. Principe :

La photopolymérisation démarre suite à l'irradiation d'une formulation contenant un système photoamorceur mélangé à des monomères ou oligomères. Il en résulte la formation d'un polymère. L'ensemble du processus peut être représenté schématiquement comme dans le *schéma 3*.

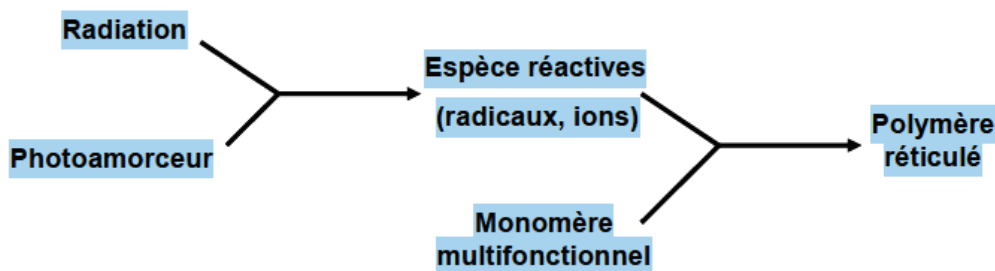


Schéma 3. Représentation schématique du processus de photopolymérisation.

3. Mécanismes réactionnels :

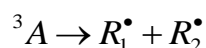
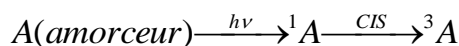
Dans une photopolymérisation radicalaire, le milieu réactionnel est constitué d'un monomère (souvent un acrylate) dans lequel est dissous un photoamorceur ou système photoamorceur qui est un système chimique capable de générer des radicaux sous l'action de la lumière. Dans ces conditions, le mécanisme de la photopolymérisation radicalaire suit les mêmes étapes qu'une polymérisation radicalaire thermique traditionnelle : amorçage, propagation et terminaison ; seule la première étape est activée différemment. L'inconvénient majeur de ce mécanisme de polymérisation est la forte inhibition par l'oxygène de l'air qui désactive les états excités et capte les espèces radicalaires empêchant ainsi le démarrage de la polymérisation [15a].

3.1. Réaction de photoamorçage :

Cette réaction est également appelée photoinitiation, elle résulte d'un processus photochimique. Elle comprend deux étapes :

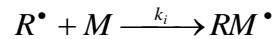
a- la génération des radicaux primaires :

L'action de la lumière UV ou visible sur des photoamorceurs génère des radicaux libres (primaires) R^\bullet qui résultent de la rupture homolytique de la liaison covalente, d'un transfert d'électrons ou d'un complexe de transfert de charge.



b- l'amorçage :

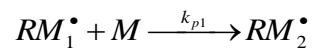
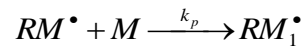
Le radical primaire formé se fixe sur la double liaison du monomère M en donnant un radical alkyle capable de propager la réaction de polymérisation en chaîne.



k_i : la constante de vitesse d'amorçage.

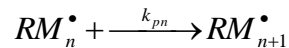
3.2. Réaction de propagation :

La propagation est la principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par addition successive d'unités monomères sur le macroradical :



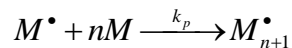
.

.



$k_p, k_{p1}, \dots, k_{pn}$: Constantes de vitesse de propagation.

Pour des taux de conversion faibles, la réactivité des macroradicaux est indépendante de la longueur de la chaîne qui les porte, ce qui simplifie l'équation chimique de propagation qui peut se mettre sous la forme :



Avec :

$$k_p = k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pn}$$

La vitesse de polymérisation R_p qui exprime la variation de la concentration du monomère au cours de la réaction est donnée par la relation :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^\bullet] \quad (\text{Eq.1})$$

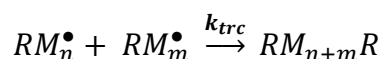
Dans laquelle $[M]$ représente la concentration en monomère et $[M^\bullet]$ la concentration en radicaux propageants la polymérisation.

3.3. Réaction de terminaison :

Cette réaction met en jeu les macroradicaux en croissance. Dans cette étape les radicaux formés disparaissent selon un processus de recombinaison ou de dismutation.

a- Par recombinaison :

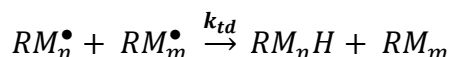
Dans la réaction de recombinaison, les deux macroradicaux s'additionnent en formant une liaison covalente et produisent alors une chaîne plus longue.



k_{trc} : constante de vitesse de terminaison par recombinaison

b- Par dismutation :

Lors de la réaction de dismutation, un des deux macroradicaux donne lieu à une réaction de transfert d'atome d'hydrogène conduisant à deux chaînes polymères, dont l'une possède une extrémité insaturée. Le résultat global peut s'écrire :



k_{td} : constante de vitesse de terminaison par dismutation

La nature de la réaction de terminaison diffère d'un monomère à l'autre, ce qui permet de donner une constante de vitesse de terminaison globale k_t

Avec :

$$k_t = k_{trc} + k_{td}$$

La vitesse de terminaison dans le cas d'une interaction bimoléculaire entre les radicaux est définie par la relation :

$$V_t = k_t[M^\bullet]^2 \quad (Eq.2)$$

4. Systèmes photoamorceurs conventionnels :

Les photoamorceurs de polymérisation présentent une sensibilité spectrale qui se limite généralement à la partie ultraviolette des spectres d'émission des sources lumineuses.

Seules certaines cétones aromatiques, thioxanones et cétocoumarines, ont un spectre d'absorption qui dépasse les 400 nm [15a]. Les systèmes photoamorceurs peuvent être divisés en 2 grandes classes suivant le mécanisme d'amorçage : les photoamorceurs de type I et II [15a].

4.1. Photoamorceurs de type I :

La coupure de type Norrish I est la réaction photochimique la plus utilisée pour générer des radicaux libres susceptibles d'amorcer une réaction de photopolymérisation. Il s'agit en général de cétones aromatiques qui subissent, après absorption de lumière, une coupure homolytique de la liaison en position α par rapport au groupement carbonyle (coupure de type Norrish I) à partir de leur état excité triplet. On a alors formation de deux radicaux libres (**Schéma 4**) [15a,25-26].

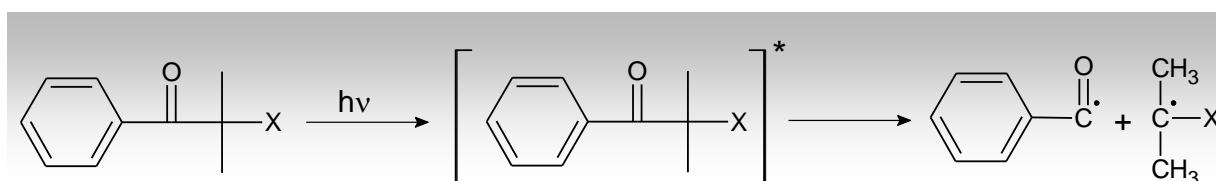


Schéma 4. Formation de radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de type I (Coupure en α).

Le radical benzoyle issu de cette coupure (**Schéma 4**) est connu pour sa grande réactivité envers les monomères acryliques, les autres fragments radicalaires peuvent également participer à l'amorçage de la polymérisation. Les photoamorceurs les plus efficaces appartiennent à cette catégorie, notamment les α -hydroxycétones, les benzoïnes ether, les cétones α -amino aromatiques et les acylphosphine oxydes (**Figure 1**) [27].

La coupure en β (**Schéma 5**) prédomine pour différentes cétones : dans le cas de la 2,2,2 trichloro *t*-butylacétophénone.

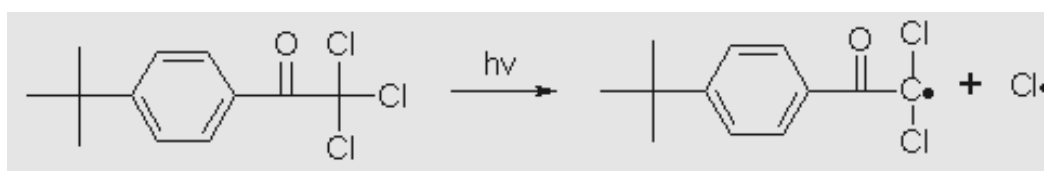


Schéma 5. Coupure en β de la 2,2,2 trichloro *t*-butylacétophénone (TAP).

Pour être efficace, un photoamorceur doit satisfaire à un certain nombre de critères: il doit présenter *i*) une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée, *ii*) une durée de vie suffisamment courte pour l'état excité réactif afin d'éviter une réaction parasite avec d'autres molécules, *iii*) un rendement quantique de formation des radicaux aussi élevé que possible et *iv*) une grande réactivité des radicaux formés vis à vis du monomère (amorçage). Un changement de photoamorceur peut donner des résultats plus ou moins intéressants selon son adéquation avec ces différents critères [15a,25,28].

4.2. Photoamorceurs de type II :

Certaines cétones aromatiques (benzophénone ou thioxanthone) ne subissent pas de fragmentation lorsqu'elles passent dans leur état excité triplet mais conduisent à une réaction d'arrachement d'hydrogène sur une molécule donneur avec formation d'un radical cétyle et d'un radical issu du donneur correspondant. Cette réaction peut avoir lieu par arrachement direct d'hydrogène avec un donneur (*DH*) comme un éther ou un alcool ou par une réaction de transfert d'électron suivi par un transfert de proton comme dans le cas d'une amine (*AH*) [15a,27] ou d'un thiol [29] (*Schéma 6*).

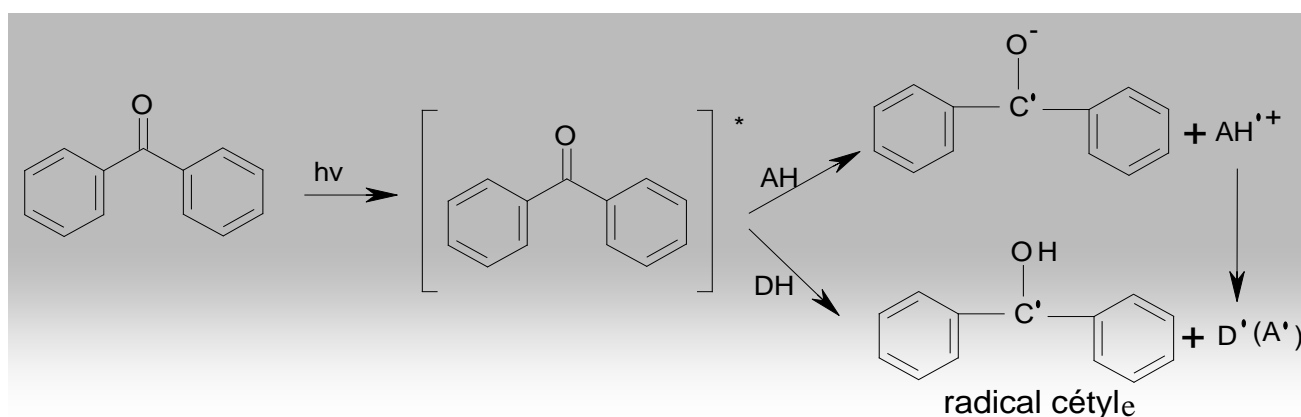


Schéma 6. Formation de radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de type II : exemple de la benzophénone.

L'amorçage de la polymérisation se fait en général par le radical du donneur d'hydrogène (R^{\bullet}). Par contre, le radical cétyle disparaît essentiellement par réaction de couplage ou par réaction avec les chaînes polymères en croissance.

Le plus courant des photoamorceurs de type II est l'isopropylthioxanthone (*ITX*), largement utilisé dans les compositions photoréticulables, surtout dans les couches protectrices. Un autre exemple est la camphorquinone (*CQ*), le principal photoamorceur utilisé dans la dentisterie. La camphorquinone absorbe dans le visible dans la région de 400 à 500 nm avec un maximum d'absorption à 470 nm dû à la transition $n\pi^*$ du chromophore α -dicarbonyle. *ITX* absorbe de 330 à 410 nm avec un maximum d'absorption à 384 nm dû à la transition électronique $\pi\pi^*$. La benzophénone (*BP*) est aussi très utilisée et absorbe dans l'UV (230-340 nm).

Pour une production efficace de radicaux, *CQ*, *ITX* et *BP* sont utilisés avec un co-amorceur, souvent une amine aromatique comme l'éthyldiméthylaminobenzoate (*EDB*). Le mécanisme de la réaction pour *ITX* et *CQ* est le même que dans le cas de la benzophénone (*Schéma 6*) [30].

Plusieurs inconvénients à l'utilisation des amines ont cependant été remarqués; elles sont souvent mutagènes et causent la corrosion des substrats [23]; *pour pallier à ce problème, on va travailler sur différents nouveaux co-amorceurs qui seront au centre de notre attention lors de ce travail.*

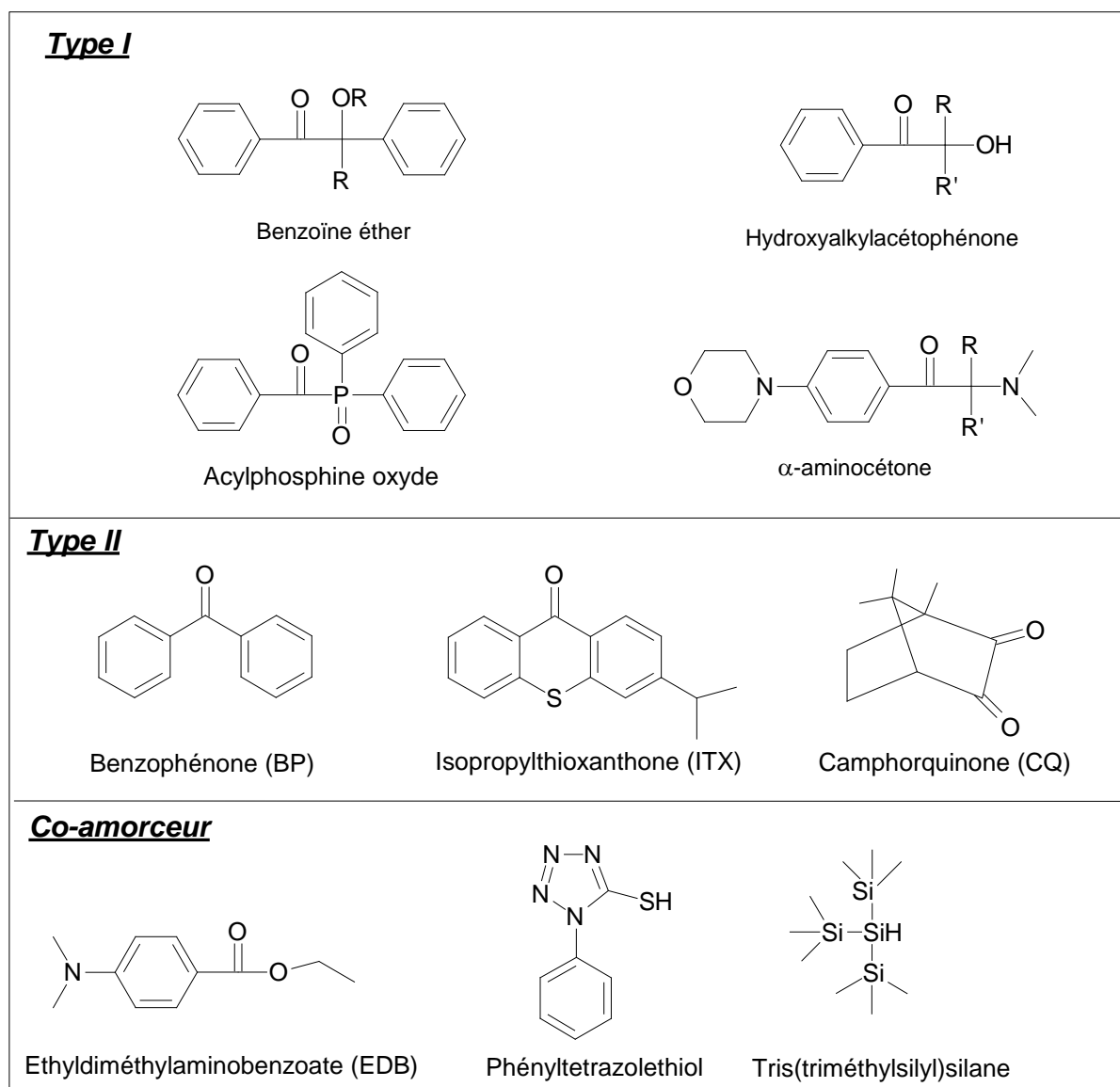


Figure 1. Quelques exemples de photoamorceurs de type I ou II ainsi que différents coamorceurs.

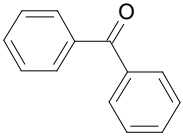
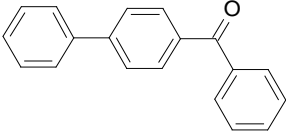
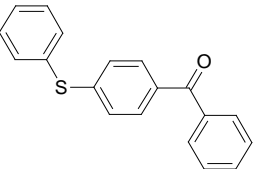
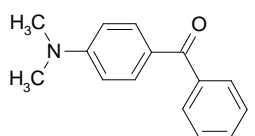
5. Les systèmes photoamorceurs susceptibles de fonctionner dans le visible :

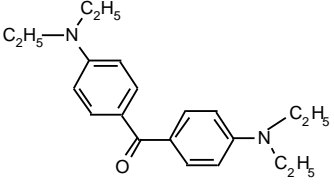
Le développement de nouvelles sources d'irradiation, comme les lasers, ouvre la voie à de nouveaux systèmes photoamorceurs dans le visible ou le proche IR. Le domaine de longueurs d'onde dans lequel absorbent les photoamorceurs cités avant est situé dans l'ultraviolet et ne dépasse généralement pas 400 nm. Les difficultés rencontrées notamment dans le cadre de la

photopolymérisation en milieu pigmenté ainsi que l'utilisation industrielle des lasers ont donné lieu à une recherche importante de systèmes photoamorceurs absorbant dans le domaine du visible. La polymérisation peut être amorcée par différents processus impliquant une décomposition soit photosensibilisée soit directe du photoamorceur. Nous présenterons quelques exemples dans les paragraphes suivants.

Dérivés de photoamorceurs UV classiques : une des limitations majeures de ces photoamorceurs conventionnels de type cétone aromatique est leur incapacité à amorcer la réticulation sous des sources lumineuses émettant dans le visible. Il est cependant possible d'étendre leur domaine d'absorption en modifiant la structure chimique de ces composés [15a]. Ainsi l'introduction de substituants appropriés permet d'obtenir des dérivés présentant un spectre d'absorption décalé vers de plus grandes longueurs d'onde et de déplacer ainsi le maximum d'absorption de plusieurs dizaines de nm dans le cas de la benzophénone par exemple (*Tableau 1*). Dans le cas de la thioxanthone, la substitution par des groupements alkyles et/ou des halogènes n'a pas un effet très marqué sur les propriétés d'absorption [31]; ces composés restent malgré tout des photoamorceurs intéressants par leur bonne réactivité. L'introduction de substituants peut parfois conduire à une diminution de leur activité photochimique [32].

Tableau 1. Influence des substituants sur les propriétés d'absorption UV/visible des dérivés de benzophénone en solution dans le cyclohexane [32].

Structure chimique	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{365}(\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
	249	18700	74
	284	22200	215
	311	18200	296
	332	24200	1530

	365	44000	44000
---	-----	-------	-------

A ce jour plusieurs méthodes peuvent étendre la sensibilité du système dans le visible. Selon les applications développées, les avantages d'une telle évolution sont : *i*) l'augmentation de la quantité de photons absorbés par un photoamorceur, *ii*) l'utilisation de différentes sources lumineuses comme les lasers, *iii*) la possibilité de déclencher la polymérisation même dans des formulations pigmentées et *iv*) l'utilisation de lumière solaire pour des revêtements en extérieur. Une meilleure sensibilité spectrale (correspondant à une meilleure superposition du spectre d'émission de la source lumineuse et du spectre d'absorption de la formulation) peut être obtenue en ajoutant un sensibilisateur : son rôle est d'absorber l'énergie lumineuse à une longueur d'onde où le photoamorceur n'est pas actif et transférer l'excitation au photoamorceur : c'est alors un processus de photosensibilisation [33-34].

L'*ITX*, la *CQ* et l'Eosine (*Eo*) restent les photoamorceurs les plus utilisés dans le domaine de la polymérisation sous lumière visible grâce à des absorptions significatives pour $\lambda > 400$ nm.

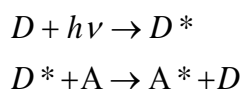
Dans ce travail, de nouveaux systèmes (photoamorceur-photosensibilisateur-coamorceur) seront proposés et étudiés pour ces propriétés d'absorption. Ces systèmes vont montrer une efficacité remarquable.

6. Choix et rôle d'un photosensibilisateur :

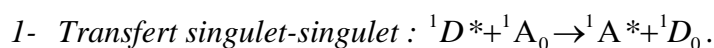
Un sensibilisateur doit être capable d'absorber à la fois les longueurs d'onde du proche UV et du visible. Dans le mécanisme par transfert d'énergie, l'énergie du sensibilisateur est transférée au photoamorceur qui se trouve alors promu dans un état excité tandis que le sensibilisateur retourne dans son état fondamental. Par extension, on peut aussi envisager un mécanisme par transfert d'électron. Dans ce cas, un électron peut être transféré de l'état excité du sensibilisateur vers le photoamorceur. Le transfert d'électron est énergétiquement favorable lorsque l'on a une variation d'énergie libre $\Delta G < 0$ [15a,25,35-36]. ΔG se calculera à partir des potentiels d'oxydation et de réduction du sensibilisateur et du photoamorceur ainsi qu'avec l'énergie de l'état excité du sensibilisateur suivant l'équation de Rehm-Weller.

7. Transfert d'énergie :

Le transfert d'énergie entre une molécule excitée du donneur D^* et une molécule d'accepteur A est un processus bimoléculaire de désactivation du donneur. Si on considère la désactivation de D^* par A , on parlera d'inhibition de D^* par A ; si on considère l'excitation de A par D^* , on parlera alors de photosensibilisation, mais il s'agit du même processus avec un mécanisme général :



Un transfert d'énergie peut se produire à condition que l'énergie de D^* soit supérieure à celle de A^* et que le transfert d'énergie soit plus rapide que la durée de vie de D^* . Les types de transfert d'énergie les plus importants pour les photochimistes sont les suivants [25, 35] :



8. Transfert d'hydrogène :

Certaines molécules comme les dérivés de benzophénone ou de thioxanthone excités dans leur état triplet peuvent réagir avec un donneur d'hydrogène pour former un radical cétyle et un second radical qui joue le rôle d'espèce amorçante (*Schéma 7*). Les donneurs les plus réactifs sont ceux portant un atome d'hydrogène soit en α d'un oxygène (les éthers aliphatiques), soit en α d'un azote (les amines aliphatiques et plus particulièrement les amines tertiaires), ou encore directement attaché à un atome de soufre (thiols) [36].

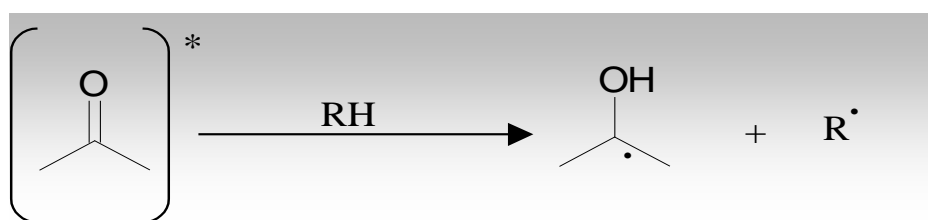


Schéma 7. Arrachement d'hydrogène entre un groupement carbonyle à l'état excité et un donneur d'hydrogène (RH).

9. La photo-réduction :

Des molécules portant des groupements carbonyles subissent dans leur état excité triplet une réaction de photoréduction en captant un électron puis un proton. La photoréduction par les amines de certains photoamorceurs comme les thioxanones est un processus très important dans la

production de radicaux libres par voie photochimique. Ce processus implique tout d'abord un mécanisme de transfert d'électron avec formation d'une paire d'ions en contact qui sera poursuivi par un transfert de proton pour former les radicaux (*Schéma 8*). Les thiols donnent aussi lieu à ce type de processus [15a,26,28].

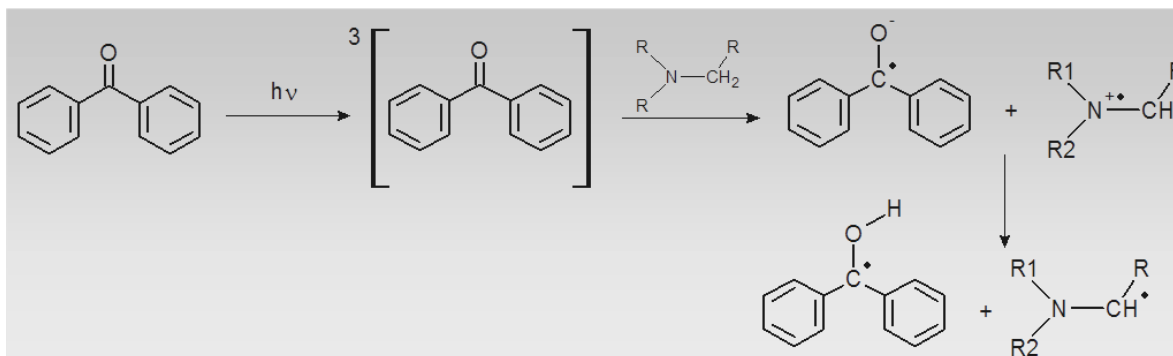


Schéma 8. Formation de radicaux à partir d'un système de type II.

10. L'inhibition par l'oxygène :

La formation des radicaux amorceurs entre généralement en compétition avec différents processus de désactivation des états excités (désactivation par l'oxygène, par le monomère ou par certains additifs) (*Schéma 9*).

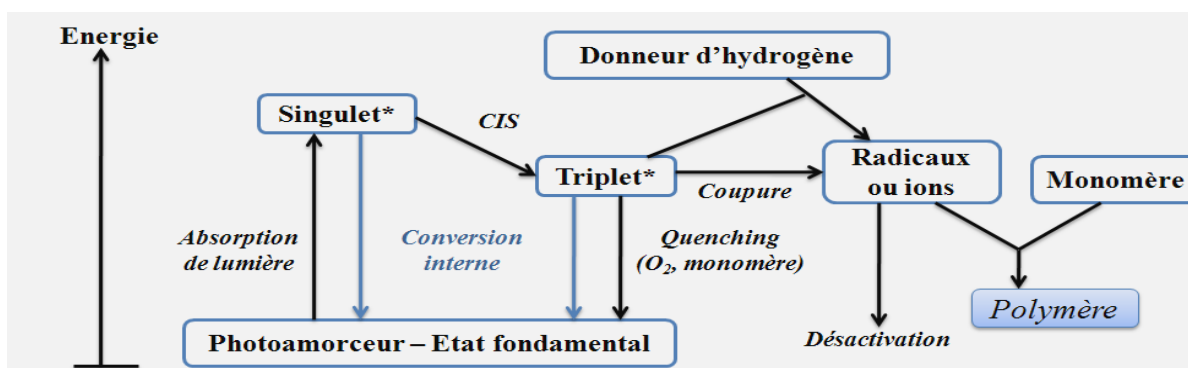


Schéma 9. Diverses voies de désactivation d'une molécule de photoamorceur à l'état excité.

En particulier, les polymérisations radicalaires sont fortement inhibées par l'oxygène de l'air. Cette molécule dans son état fondamental (état triplet) possède à la fois des propriétés inhibitrices très efficaces vis-à-vis des états excités singulets et triplets (désactivation par transfert d'énergie) et une affinité particulière pour les radicaux libres qui sont convertis en radicaux peroxydes. Ces radicaux sont alors dépourvus d'activité amorçante.

En effet, l'effet négatif de l'oxygène (O_2) se manifeste également par les différentes interactions avec les espèces radicalaires formées au cours de la polymérisation (*Schéma 10*): les radicaux amorceurs (P^\bullet) ainsi que les chaînes en croissance (PM^\bullet et PM_{n+1}^\bullet) sont ainsi transformés en radicaux peroxydes (PO_2^\bullet , PMO_2^\bullet et $PM_{n+1}O_2^\bullet$) inefficaces pour la suite de l'amorçage et de la propagation de la polymérisation [15b,15f,37].

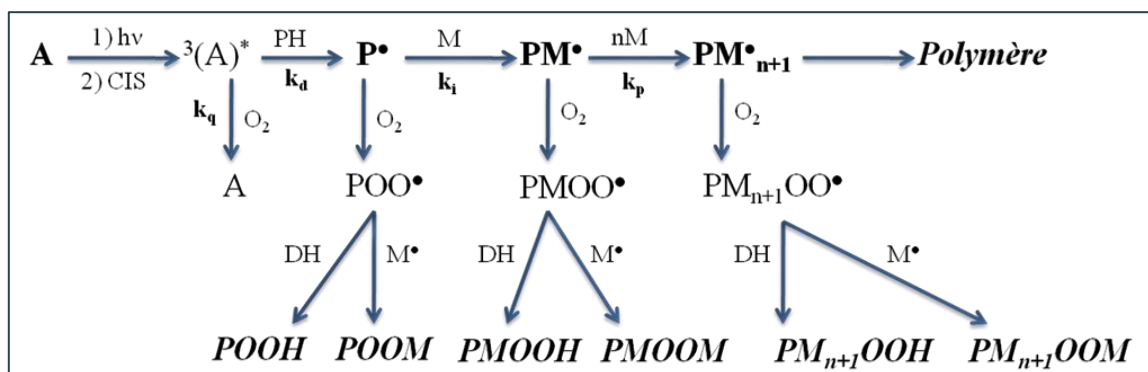


Schéma 10. Différentes réactions de l'oxygène atmosphérique lors de la photopolymérisation.

A : Photoamorceur

PH et DH : Donneur d'hydrogène

P• : Site réactif

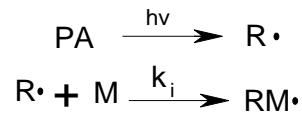
M : Monomère vinylique

Puisque la majorité de ces réactions se produisent en système ouvert, à l'air libre, on conçoit l'importance de trouver des solutions permettant de remédier aux inconvénients liés à la présence de l'air lors de la réticulation. Un certain nombre de solutions s'est avéré possible citons à titre d'exemple : i) l'utilisation de conditions de photopolymérisation en laminaire [20e]; ii) la réticulation sous une atmosphère contrôlée, le plus souvent un mélange gazeux inerte (azote, argon, dioxyde de carbone) [20f,20h]; iii) la conversion de O_2 en son état singulet 1O_2 qui sera ensuite capturé par un composé adéquat i.e. un dérivé d'isobenzofurane [20a,20d]; iv) l'augmentation de la réactivité intrinsèque du système photoamorceur soit par une augmentation de l'intensité des lampes UV soit par l'utilisation de quantités élevées de photoamorceurs [20h,20g,38]. Ces diverses approches ne sont toutefois pas toujours industriellement réalisables. Par conséquent, le développement de systèmes photoamorceurs peu sensibles à l'oxygène reste un grand défi.

11. La cinétique des réactions de photopolymérisation radicalaire :

La cinétique d'une réaction de polymérisation est décrite simplement par les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison. On pourra revoir la définition de ces étapes pages 9-11.

➤ **L'amorçage :**



$$R_a = \frac{\phi_i \cdot I_{\text{abs}} \cdot S}{V} \quad ; \quad \phi_i = \phi_\alpha \frac{k_i [M]}{k_i [M] + k_r} \quad (\text{Eq.3})$$

Dans cette équation, les différents paramètres sont :

R_a : vitesse d'amorçage ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$);

Φ_i : rendement quantique d'amorçage;

I_{abs} : quantité de lumière absorbée par le photoamorceur par unité de temps et de surface;

S : surface illuminée;

V : volume illuminé;

Φ_α : rendement quantique de coupure;

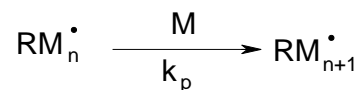
k_i : Constante de vitesse d'addition du radical sur le monomère;

$[M]$: Concentration en monomère;

k_r : Constante de vitesse de désactivation des radicaux.

La vitesse d'amorçage (R_a) est directement reliée au rendement quantique d'amorçage (Φ_i) défini comme étant le nombre de chaînes de polymères amorcées par nombre de photons absorbés (Eq.3) [15a,39-40]. La vitesse d'amorçage est alors le produit de Φ_i par l'intensité lumineuse absorbée.

➤ **La propagation :**



$$R_p = k_p [M] \cdot [\text{RM}_n\cdot] \quad (\text{Eq.4})$$

R_p : vitesse de polymérisation;

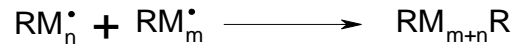
$[M]$: Concentration en monomère (M);

$[\text{RM}_n\cdot]$: Concentration en radicaux ($\text{RM}_n\cdot$).

➤ **La terminaison :**

La destruction des centres actifs peut s'effectuer selon deux types de réaction:

- *Bimoléculaire :*



En appliquant l'hypothèse de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) sur la concentration en RM_n^\bullet , la vitesse de polymérisation (R_p) peut s'écrire dans le cas de cette terminaison biomoléculaire [15f] :

$$R_p = k_p \left(\frac{R_a}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (\text{Eq.5})$$

k_p : constante de vitesse de propagation;

k_t : constante de vitesse de terminaison.

- *Monomoléculaire :*



Références

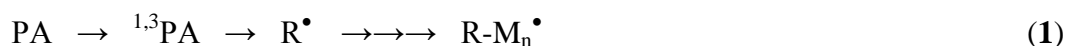
- [1] Paulus W., Int. Conf. RadTech Europe, Barcelone, **2005**, www.radtecheurope.com.
- [2] Yagci Y., Ledwith A., J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **1987**, 26, 1911.
- [3] Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds., Macromolecular engineering: from precise macromolecular synthesis to macroscopic materials properties and applications, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, 1-4, 643.
- [4] Morgan S.E., «Cosmetic Nanotechnology: Polymers and Colloids in Cosmetics », **2007**.
- [5] Fabbri A., Bacchelli F., Workshop on «Sustainable Plastics from renewable resources and from agro-food» waste Cairo, Egypt, March 29-30, **2008**.
- [6] De Nancay S., ISSN, **1986**, 35, 77.
- [7] Havránek A., Kveton M., J. Polymer Science and Technology, **2008**, 268, 43.
- [8] Christophe H., « Elaboration d'un matériau barrière à base de poly(chlorure de vinyle) en vue d'améliorer la résistance aux salissures de revêtements de sol réalisés par enduction », Université de Lyon 1, thèse doctorat, **1997**.
- [9] Market Developments: Polymer Composites in Bridge Construction. ISBN: 978-1-60030-665-5.
- [10] Ellis J., Wilson A.D., J. of materials science letters, **1990**, 9, 1058.
- [11] Norwood R.A., « Electro-optic polymer modulators for telecommunications applications », Optical Fiber communication/National Fiber Optic Engineers Conference, **2008**.
- [12] Larena A., Millan F., Verdu M., Pinto G., J. Appl. Surf. Sci., **2001**, 174, 217.
- [13] Perwuelz A., Campagne C., Am T.M., J. Chim. Phys., **1999**, 96, 904.
- [14] Ebead U.A., Neale K.W, Canadian Journal of Civil Engineering, **2007**, 34, 367.
- [15] a) Fouassier J.P. " Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring", Hanser, Munich, **1995**;
b) Fouassier J.P. Ed., "Photochemistry and UV Curing: New Trends", Research Signpost, Trivandrum India, **2006**; c) Belfied K.D., Crivello J.V., Eds, "Photoinitiated Polymerization", ACS Symposium series 847, Washington DC, **2003**; d) Davidson S., "Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing", Sita Technology Ltd, London, **1999**; e) Neckers D.C., "UV and EB at the Millenium", Sita Technology, London, **1999**; f) Dietliker K., "A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today", Sita Technology Ltd, London, **2002**; g) Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., in "Macromolecular engineering: precise synthesis, materials properties, applications", Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds, vol 1, 643-672, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; h) Allonas X., Crouxte-Barghorn C., Fouassier J.P., Lalevée J., Malval J.P., Morlet-Savary F., in "Lasers in Chemistry", M. Lackner Ed., Wiley-VCH., under press; i) Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., Dietlin C., in "Handbook on photochemistry and photophysics of

- polymer materials", Allen N.S., Eds, Wiley, USA, in press; j) Fouassier J.P., Allonas X. Eds., "Basics of photopolymerization reactions", Research Signpost, Trivandrum India, in press; k) Crivello, J.V. "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization, 2nd Ed.; Bradley, G., Ed.; New York, **1998**; l) Crivello, J.V. "Ring-Opening Polymerization", Brunelle, D.J., Ed.; Hanser: Munich, **1993**.
- [16] a) Liska R., Seidl B., J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., **2005**, 43, 101; b) Liska R., Herzog D., J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., **2004**, 42, 752; c) Seidl B., Kalinyaprak-Icten K., Fuss N., Hoefler M., Liska R., J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **2007**, 46, 289; d) Ganster B., Fischer U.K., Moszner N., Liska R., Macromolecular. Rapid Comm., **2008**, 29, 57.
- [17] Fuchs A., Bolle T., Ilg S., Husler R., Proc. RadTech Europe, **2003**, 1, 507.
- [18] a) Visconti M., Cattaneo M., Proc. RadTech Europe, **2003**, 1, 205; b) Visconti M., Belloti E., Cattaneo M., Proc. RadTech Europe, **2005**, 2, 313; c) Dietlin C., Morlet-Savary F., Allonas X., Fouassier J.P., Visconti M., Norcini G., Romagnano S., J. Appl. Polym. Sci., **2008**, 109, 825; d) Dietlin C., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., Visconti M., Li Bassi G., Norcini G., J. App. Polym. Sci., **2008**, 107, 246; e) Casiraghi A., Norcini G., Visconti M., Li Bassi G., Dietlin C., Allonas X., Fouassier J.P., IT Patent VA2007A000023, Lamberti, March **2007**.
- [19] a) Fedorov A.V., Ermoshkin A.A., Mejiritski A., Neckers D.C., Macromolecules, **2007**, 40, 3554; b) Fedorov A.V., Ermoshkin A.A., Neckers D.C., J. Applied. Polym. Sci., **2008**, 107, 147.
- [20] a) Gou L., Opheim B., Scranton A.B. in "Photochemistry and UV curing: New trends", Fouassier J.P. Ed., Research Signpost, Trivandrum, **2006**; b) Davidson R.S. in "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Vol III, Polymerization mechanism, Fouassier J.P., Rabek J.F. Eds., Elsevier Science Publishers LTD, London, **1993**; c) Hoyle C.E., Kim K.J., J. Appl. Polym. Sci., 2003, 33, 2985. d) Decker C. Makromol. Chem., **1979**, 180, 2027; e) Bolon D.A., Webb K.K., J. Appl. Polym. Sci., **1978**, 9, 2543; f) Wight F.R., J. Polym. Sci.: Polym Lett. Ed., **1978**, 16, 121; g) Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R., Prog. Org. Coat., **2003**, 48, 101, h) "Radiation Curing of Polymeric Materials" ACS Symposium Ser. 417, Ed. Hoyle C.E.; Kinstle J.F. American Chemical Society, Washington, **1989**.
- [21] Crivello J.V., Adv. Polym. Sci., **1984**, 62, 1.
- [22] Reetz I., Bacak V., Yagci Y., Macromol. Chem. Phys., **1997**, 19, 198.
- [23] Allonas X., C. Grotzinger, J. Lalevee, J.P. Fouassier, M. Visconti, Eur. Polym. J. **2001**, 37, 897.
- [24] Pappas S.P., « UV Curing: science and technologie », II, Technologie Marketing Corporation, New York, **1985**, 3.

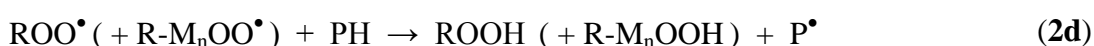
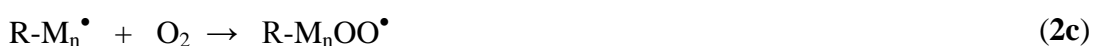
- [25] Fouassier J.P., « Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods », Eds. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 1, 49.
- [26] Fouassier J.P., « Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Photoinitiating Systems », Eds. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 2, 1.
- [27] Mauguière-Guyonnet F., Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, **2004**.
- [28] Dietliker K., Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks, Eds., Bradley G., Wiley Ltd and Sita Technology Ltd, London, **1998**.
- [29] Burget D., Mallein C., Fouassier J.P., *Polymer*, **2004**, 45, 6561.
- [30] Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9613.
- [31] Schnabel W., *J. Rad. Curing*, **1986**, 13, 26.
- [32] Fouassier J.P., Ruhlmann D., Graff B., Morlet-Savary F., Wieder F., *Prog. Org. Coat.*, **1995**, 25, 235.
- [33] Fouassier J.P., Allonas X., Burget D., *Prog. Org. Coat.*, **2003**, 47, 16.
- [34] Koseki K., Miyaguchi S., Yamaoka T., Yamada E., Goto Y., *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 1, 119.
- [35] Bouchy M., André J.C., *Techniques d'utilisation des photons*, Eds. J.C. André, A.-B. Vannes, Collection Electra, Dopee Diffusion, Paris, **1992**, p.67.
- [36] Lougnot D.J., *Techniques d'utilisation des photons*, Eds. André J.C., Vannes A.-B., Collection Electra, Dopee Diffusion, Paris, **1992**, p.245.
- [37] Rabek J.F., « Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers ». Theory and Applications; Wiley-Interscience: Chichester, **1987**.
- [38] Awokola M., Lenhard W., Loffler H., Flosbach C., Frese P., *Prog. Org. Coat.*, **2002**, 44, 211.
- [39] West R., Wolff A.R., Peterson D.J., *J. Radiat. Curing*, **1986**, 13, 35.
- [40] Kminek I., Yagci Y., Schnabel W., *Polym. Bull.*, **1992**, 29, 277.

Chapitre I : Photopolymérisation radicalaire amorcée par des systèmes de Type I basés sur les radicaux silyles ou germyles

La photopolymérisation par voie radicalaire (FRP) de monomère acrylique M est largement rencontrée dans le domaine du radiation curing (voir [1]). La recherche de nouveaux systèmes photoamorceurs PA a donc reçu une attention considérable: des exemples récents peuvent être trouvés dans la littérature [1g-1j, 2-14]. Les radicaux amorceurs (*réaction 1*) sont générés principalement à partir de composés organiques par une coupure directe (un seul composant : système de type I) ou par une réaction de transfert d'hydrogène entre un photoamorceur et un co-amorceur (système de type II).



En FRP, un inconvénient bien connu concerne l'inhibition par l'oxygène [15]. En effet, en fonction de leur durée de vie, les états excités sont plus ou moins désactivés par O₂ (*réaction 2a*). Les deux radicaux amorceurs R[•] (*réaction 2b*) ainsi que les radicaux propageants R-M_n[•] (*réaction 2c*) sont piégés par O₂ ; ils donnent i) des radicaux peroxydes très stables (*réactions 2b - 2c*) qui ne peuvent pas participer à des réactions d'amorçage de la polymérisation et ii) des hydroperoxydes (PH est une chaîne polymère ou un donneur d'hydrogène) qui peuvent s'accumuler dans le film (*réaction 2d*). L'interaction radical/oxygène est une réaction généralement contrôlée par la diffusion. La polymérisation ne commence que lorsque l'oxygène est consommé. Dans les échantillons très visqueux ou épais (par exemple ~ 14500 cP pour un époxy acrylate, comme l'Ebecryl 605 de Cytec) le processus de ré-oxygénation est très lent conduisant à une polymérisation efficace après une période d'inhibition. A l'inverse, dans une très faible viscosité ou des échantillons minces (par exemple ~ 70-100 cP pour le triméthylolpropane triacrylate TMPTA), la ré-oxygénation reste efficace conduisant à des conversions de monomère fortement réduites.



De plus, lorsque l'intensité lumineuse est réduite, la consommation initiale d'oxygène diminue, la quantité de radicaux amorceurs devient alors plus faible. En conséquence, l'inhibition par l'oxygène a un effet d'autant plus néfaste que l'intensité sera faible.

Le changement de viscosité d'une formulation peut fortement affecter l'efficacité de la polymérisation sous air. En effet, dans une première approximation en utilisant l'équation de Stokes-Einstein pour l'Ebecryl 605 et le TMPTA, des viscosités de 14500 et 70-100 cP conduisent à des constantes de vitesse de diffusion d'environ $4 \cdot 10^5$ et $9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivement. Cela signifie que, dans l'Ebecryl 605, toutes les constantes de vitesse bimoléculaire seront limitées à environ $4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ tandis que, dans le TMPTA, les constantes de vitesse inférieures à $9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ sont distinguées. En conséquence, les valeurs des constantes de vitesse (c.à.d. la réactivité réelle de l'état concerné ou des espèces) auront un effet plus important dans les matrices de faible viscosité [16-17].

Pour surmonter l'inhibition par l'oxygène dans ces réactions de FRP notamment lorsque les conditions expérimentales sont imposées (faible intensité, faible viscosité, épaisseur relativement faible), l'idée de base proposée ici consiste à recycler les ROO^\bullet formés avec formation concomitante de nouveaux radicaux amorceurs. Cela a déjà été réalisé en utilisant des silanes $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Si-H}$ et la contribution spécifique de la chimie radicalaire du silicium dans différents systèmes photoamorceurs de type I ou II a été présentée et discutée dans différents travaux [14,16-17]. La clé d'une bonne réactivité est la formation d'un radical par réaction d'un silane avec les radicaux peroxydes formés sous air dans un PA de type I ou de type II (3-4).



Grace à l'utilisation des résultats obtenus au laboratoire dans différentes études récentes [16-17], il est possible de soutenir le mécanisme général par les réactions représentées dans le *Schéma 1* : i) la consommation d'oxygène (réactions r1, r2 et r3), ii) la conversion des peroxydes en nouveaux radicaux silyles amorceurs par arrachement d'hydrogène (r4) ou, dans certains cas, une substitution homolytique bimoléculaire ($\text{S}_{\text{H}2}$) comme dans la réaction r5, iii) pour les silylperoxydes, des radicaux silyles sont re-générés par arrachement d'hydrogène (r6) ou ré-arrangement (r7), iv) la décomposition des hydroperoxydes (r8) suivie par la génération (r8, r9) de radicaux amorceurs supplémentaires.

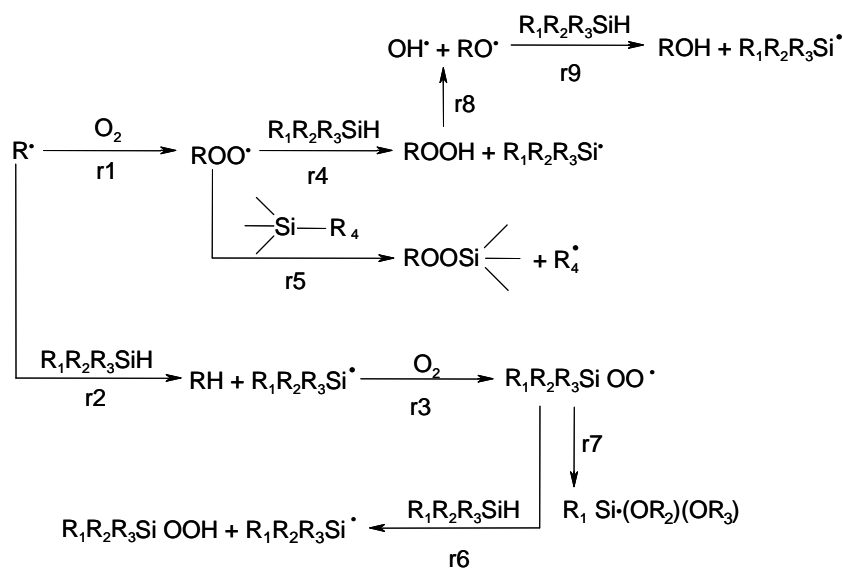


Schéma 1.

Grâce à de nouveaux exemples choisis correspondant à un large choix de conditions expérimentales (longueurs d'onde d'irradiation de l'UV au visible – jusque 600 nm), cette partie montre l'utilisation de différents silanes dans des systèmes photoamorceurs de type I. Ces additifs permettent d'améliorer considérablement les processus de polymérisation d'un monomère de faible viscosité (TMPTA) dans un milieu aéré et sous faible intensité lumineuse. Ces conditions correspondent aux critères difficiles pour une polymérisation sous air.

Dans ce chapitre, les radicaux formés seront caractérisés grâce à différentes techniques expérimentales (photolyse laser éclair (**LFP**), Résonance Paramagnétique Electronique (**RPE**)). De même, ces techniques ont été utilisées pour une meilleure compréhension de l'efficacité des radicaux sous air. Les mécanismes associés à ces espèces ont pu être mis en évidence. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier **RT-FTIR**. Il est important de noter que la plupart de ces additifs n'a jamais été utilisée dans le domaine de la photopolymérisation. Ces composés ne posent pas de problèmes de solubilisation ou d'odeur.

A. Photoamorceurs de Type I

Les composés étudiés sont représentés dans le *Schéma 2*. Les différents systèmes photoamorceurs de type I sont : 2-méthyl-1[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholinopropan-1-one (**MPMP**) ; 2-benzyl-2-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-butanone-1 (**BAMB**) ; phosphine oxide, phényl bis(2,4,6-triméthyl benzoyl) (**BAPO**) ; diphényl (2,4,6-triméthylbenzoyl)- phosphine

oxide (**TPO**); éthyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphinate (**ETP**) (Lucirin TPO-L); diéthyl benzoylphosphonate (**DEBP**); benzoin méthyl éther (**BME**); 2-(1,1,2,2,2-pentaméthylidisilyloxy)-1,2-diphényléthanone (**DSDPE**); benzyl 9*H*-carbazole-9-carbodithioate (**BCC**); S-benzoyl O-éthyl xanthate (**BEX**) et le bis (η 5-2,4-cyclopentadien-1-yl) bis[2,6-difluoro-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)phényl]titanium (**Ti**). **DSDPE**, **BCC** et **BEX** correspondent à de nouveaux photoamorceurs développés dans [14b, 14h].

Les additifs/co-amorceurs sélectionnés sont des silanes/organosilanes (**Schéma 3**): tris(triméthylsilyl)silane (**TTMSS**); tétraphényldisilane (**TPDS**); tétrakis(diméthylamido)silane (**TDMAS**). Ils sont utilisés avec la meilleure pureté disponible (Aldrich, TCI).

Les monomères acrylates suivants ont été choisis: triméthylolpropane triacrylate (**TMPTA**) et l'éthoxylé (4) pentaérythritol tétraacrylate (**EPT**) de Cray Valley, leur viscosité est de 70-100 cp et 150 cp respectivement.

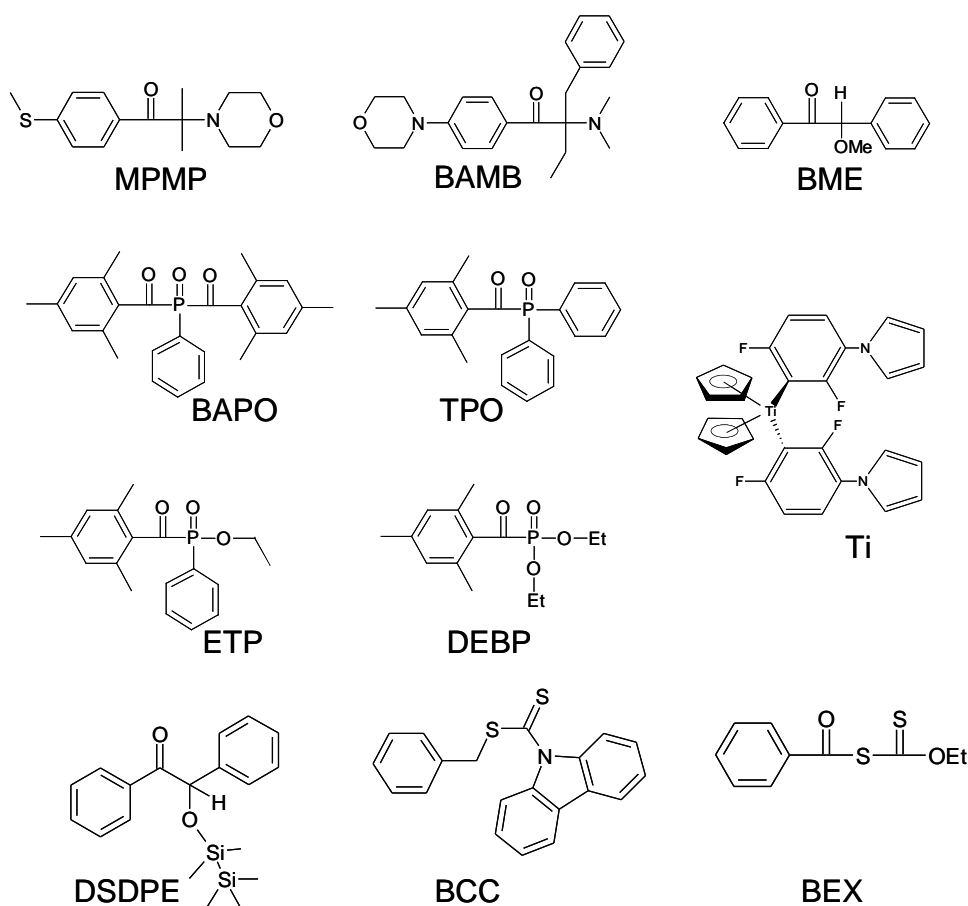


Schéma 2.

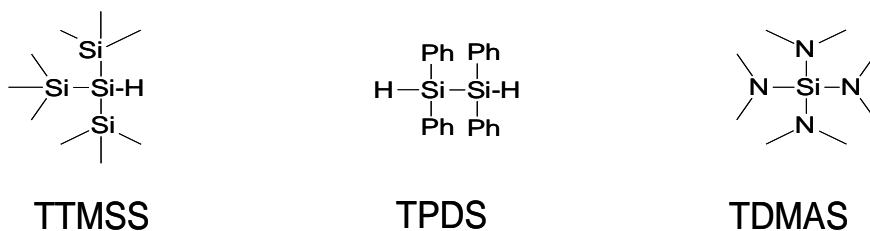


Schéma 3.

1. efficacité de polymérisation :

L'efficacité des différents PA/organosilanes à amorcer une polymérisation sont représentées dans les *Figures 1-2*. Les vitesses relatives de polymérisation ainsi que les conversions finales (pour $t = 120$ s d'irradiation) pour les combinaisons PA/organosilanes sont rassemblées dans le *Tableau 1*.

Tableau 1. Vitesses de polymérisation du TMPTA ($R_p/[M_0] \cdot 100$ in s^{-1}) sous air en utilisant un système PA/organosilane (1%/1%, w/w) (sauf indication contraire : voir texte ou figure); les conversions finales à $t = 120$ s sont indiquées entre parenthèses.

Photoamorceur	Additif	Conditions d'irradiations		
		Hg-Xe (UV)	Xe ($\lambda > 390$ nm)	405 nm 473 nm
MPMP	-	35 (46)	np	np
	TTMSS	49 (56)	0.3 (28)	0.2 (26)
BAMB	-	10 (24) ^a	2.1 (6)	np
	TTMSS	15 (41) ^a	6 (30)	
	TDMAS	35 (50) ^a	12.2 (32)	2.2 (24)
BME	-	1.4 (3.4)	np	np
	TTMSS	10 (29)	0.4 (44)	0.4 (44)
	TDMAS	21 (45)	0.3 (27)	0.3 (27)
BAPO	-		34 (39)	27 (28)
	TTMSS		49 (46)	39 (36)
	TPDS		42 (45)	38 (35)
TPO	-	65 (37)	5.4 (11)	2.3 (3)
	TTMSS	71 (49)	15 (34)	13 (26)
	TPDS	67 (43)	8 (17)	7 (16)
	TDMAS		36 (46)	23 (41)
ETP	-	np ^a	np	np
	TTMSS	5.4 (27) ^a	6.3 (23)	1.7 (22)
	TDMAS		12.2 (32)	
DEBP	-	np	np	
	TTMSS	1 (22)	np	
	TDMAS	16 (33)	np	
Ti	-		np	1.9 (7.3)
	TTMSS		1.5 (15) ^b	2.4 (15)
	TDMAS		7.7 (32) ^b	3.2 (26)

DSDPE	-	30 (43)	np	np
	TDMAS	43 (65)	0.5 (34)	0.2 (14)
BCC	-		np	
	TTMSS		np	
	TDMAS		0.6 (37)	
BEX	-	np^c		
	TTMSS	6 (37) ^c		
	TDMAS	12 (35) ^c		

a : une faible intensité lumineuse est utilisée ($\sim 11 \text{ mW/cm}^2$) ; **b** : 10% w/w d'additif ; **c** : intensité lumineuse $\sim 44 \text{ mW/cm}^2$; **np** : pas de polymérisation observée.

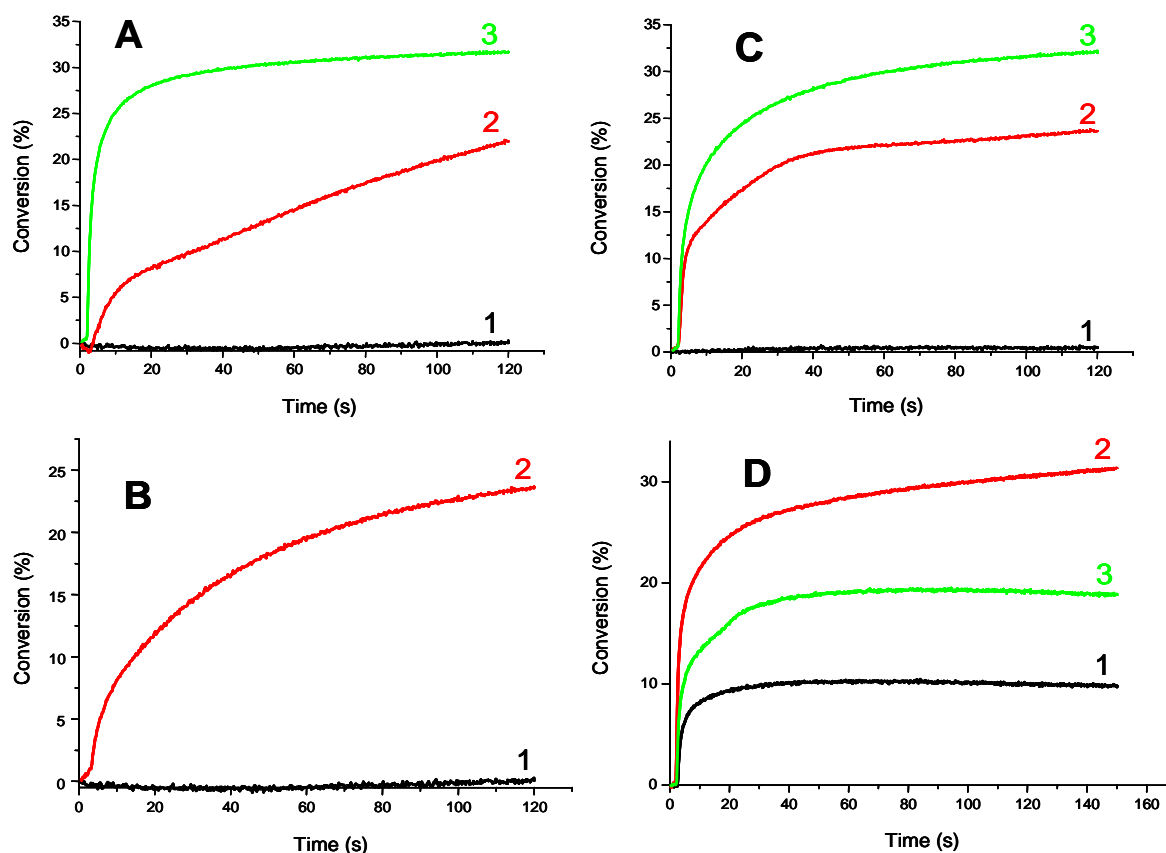


Figure 1. Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation sous air du TMPTA en présence de différents systèmes : (A) DEBP/ additif (1%/3% w/w): (1) pas d'additif; (2) TTMSS; (3) TDMAS. $I_0 = 22 \text{ mW.cm}^{-2}$ (lampe Hg-Xe), épaisseur de l'échantillon = $20 \mu\text{m}$. (B) BAMB/ additif (1%/3% w/w): (1) pas d'additif; (2) TDMAS. (Diode laser à 405 nm), épaisseur de l'échantillon = $20 \mu\text{m}$. (C) ETP/additif (1%/3% w/w): (1) pas d'additif; (2) TTMSS; (3) TDMAS. (Lampe Xe; $\lambda > 390 \text{ nm}$), épaisseur de l'échantillon = $20 \mu\text{m}$. (D) TPO/additif (1%/3% w/w): (1) pas d'additif; (2) TTMSS; (3) TPDS. (Lampe Xe; $\lambda > 390 \text{ nm}$) épaisseur de l'échantillon = $20 \mu\text{m}$.

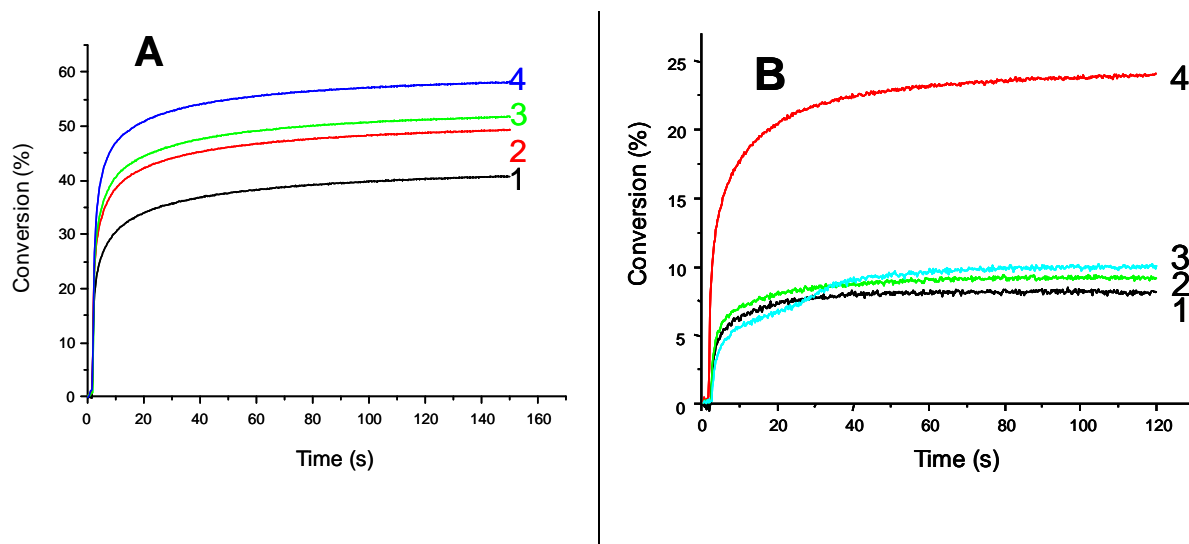


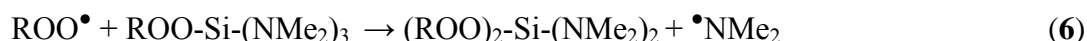
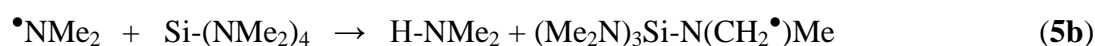
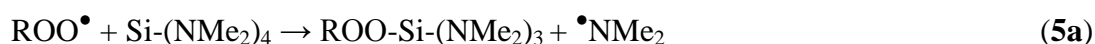
Figure 2. Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation sous air du TMPTA en présence de différents systèmes : (A) DEBP/ additif (1%/x% w/w): (1) pas d'additif; (2) TTMSS (3%); (3) TTMSS (5%); (4) TTMSS (8%) (Lampe Xe; $\lambda > 390$ nm), épaisseur de l'échantillon = 20 μm . (B) Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation sous air du TMPTA. BAPO/additif (1%/x% w/w): (1) pas d'additif; (2) triéthylamine (3%); (3) mercaptobenzoxazole (3%); (4) TDMAS (3%) (Lampe Hg-Xe; $\lambda = 365$ nm ; $I \sim 3,5$ mW/cm²), épaisseur de l'échantillon = 20 μm .

Il peut être observé dans le **Tableau 1** et **Figure 1** que l'ajout d'un organosilane aux PA classiques est très intéressant avec une augmentation spectaculaire de la vitesse de polymérisation ($R_p/ [M_0]$) et des conversions finales sous air et cela pour des expositions provenant de diverses sources de lumière. L'effet additif augmente dans la série TPDS < TTMSS < TDMAS (**Figure 1**). Les amines ou les thiols sont très souvent proposés comme additifs pour surmonter l'inhibition par l'oxygène. Dans la **Figure 2B**, on peut noter que, pour les conditions sévères sélectionnées ici (faible intensité lumineuse, faible viscosité et faible épaisseur), ces composés n'améliorent pas les cinétiques de polymérisation. Ceci est en contraste avec les nouveaux composés sélectionnés (comme le TDMAS) qui apparaissent comme des excellents additifs (**Figure 2B**). Ces résultats démontrent sans ambiguïté les performances uniques des organosilanes sélectionnés. La performance réalisée peut être expliquée par deux mécanismes différents comme précédemment [16-17].

- i) pour $R_3\text{Si-H}$ (TPDS et TTMSS), l'amélioration de la polymérisation est connectée avec les valeurs des constantes de vitesse d'arrachement d'hydrogène (k_H) pour les interactions peroxyde/ $R_3\text{Si-H}$. Cela démontre que ce processus (réaction r4 dans le **Schéma 1**) est probablement le point clé de l'effet du silane. Le $R_3\text{Si-H}$ se comporte comme un additif de haute performance pour convertir les peroxydes inefficaces en nouveaux radicaux amorceurs supplémentaires efficaces $R_3\text{Si}^\bullet$ pour ainsi réduire l'effet nocif de l'oxygène.

La meilleure performance du TTMSS par rapport à TPDS est attribuée à une énergie de liaison plus faible (Si-H) (88.5 kcal/mol pour TPDS contre 79.8 kcal/mol pour TTMSS) rendant la conversion des radicaux peroxydes en radicaux silyles plus efficace [16]. Pour le TTMSS, la constante de vitesse d'arrachement d'hydrogène est de $590 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (déterminée par RPE pour $\text{tBuOO}^\bullet/\text{TTMSS}$) ; cette valeur est sensiblement plus élevée que pour TPDS ($60 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [14g]. Il est constaté que la $[\text{R}_3\text{Si-H}]$ influence fortement la réaction de polymérisation sous air (Figure 2). Une augmentation de $[\text{R}_3\text{Si-H}]$ conduit à un processus plus efficace de conversion des peroxydes et améliore ainsi la polymérisation.

- ii) pour TDMAS, l'effet additif est attribué à une réaction de substitution homolytique bimoléculaire (réaction $\text{S}_{\text{H}2}$) qui convertit les radicaux peroxydes en nouveaux radicaux aminyles (réaction r5 dans le Schéma 1 ou (réaction 5a)). Les radicaux aminyles générés peuvent arracher (réaction 5b) un atome d'hydrogène α (C-H) de TDMAS menant à de nouveaux radicaux aminoalkyles amorceurs $((\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si-N}(\text{CH}_2^\bullet)\text{Me})$ [17]. Une constante de vitesse élevée a été trouvée récemment par RPE pour $\text{tBuOO}^\bullet/\text{TDMAS}$ ($130 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [17]. Le meilleur effet additif de TDMAS par rapport à TTMSS ne peut être attribué aux constantes de vitesse de la conversion de peroxydes (plus élevée pour le TTMSS). Cela peut être lié au fait qu'une molécule de TDMAS peut subir plus d'un processus $\text{S}_{\text{H}2}$: l'adduit de la réaction r5 dans le Schéma 1 ($\text{ROO-Si}(\text{NMe}_2)_3$) peut subir une réaction ultérieure de $\text{S}_{\text{H}2}$ (réaction 6).



2. rôle des monomères :

On a étudié aussi dans cette partie l'effet de la viscosité par une comparaison des cinétiques de polymérisation obtenues dans deux monomères de viscosités différentes (TMPTA et EPT) en utilisant le TPO comme photoamorceur, le TTMSS et le TDMAS comme additifs. On a conclu que les processus (en présence ou en absence d'additifs) sont plus efficaces pour l'EPT. Cela peut être lié à la viscosité plus élevée de ce monomère (150 cp) par rapport à celle du TMPTA (70-100 cp) qui diminue le phénomène d'inhibition par l'oxygène [18-19].

3. Conclusion :

Les exemples présentés dans ce chapitre résument la polyvalence de la chimie radicalaire des organosilanes pour surmonter l'inhibition par l'oxygène en FRP dans les monomères de faible viscosité sous une faible intensité lumineuse. Ceci a été observé en utilisant les sources des lumières UV ou visible, les diodes laser... De manière intéressante, un effet additif important se trouve dans une large gamme de systèmes PA de type I PA/organosilane qui apparaissent comme des combinaisons extrêmement performantes : meilleures que d'autres solutions proposées basées sur les amines ou les thiols.

B. Nouveaux photoamorceurs à chromophores Xanthone et Thioxanthone

De nouvelles structures générant des radicaux silyles et construites sur des chromophores xanthone et thioxanthone seront présentées dans cette partie (*Schéma 4*). Ces molécules ont été préparées en collaboration avec le laboratoire de chimie organique (Dr. Nicolas Blanchard – Mulhouse) [20]. Ces deux nouveaux composés seront appelés **XT-Si** et **TX-Si** suivant le chromophore xanthone et thioxanthone, respectivement.

Ces modifications des chromophores xanthone (**XT-Si**) et thioxanthone (**TX-Si**) sont originales ce qui ouvre la voie à la conception d'une nouvelle classe de composés potentiellement intéressants pour des applications en UV curing.

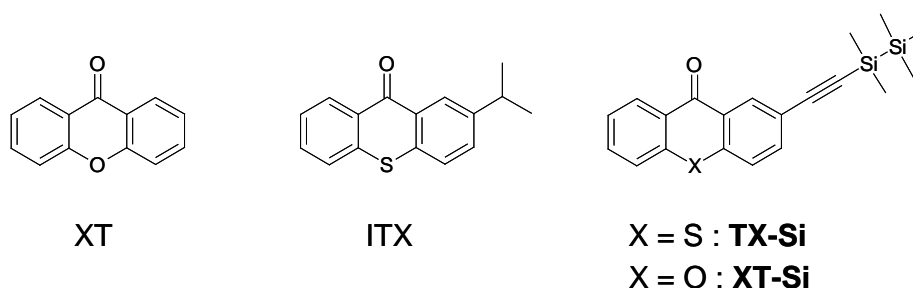


Schéma 4.

1. Propriétés comme photoamorceur :

Comme précédemment, les photoamorceurs ont été dissous dans un milieu polymérisable (Ebecryl 605 (Cytec)). Afin d'évaluer le rôle de photoamorceur de ces composés, les deux composés non substitués (l'isopropylthioxanthone **ITX** et la xanthone **XT**) ont été utilisés comme références afin de mettre en évidence l'effet du substituant silyle (*Figure 3*).

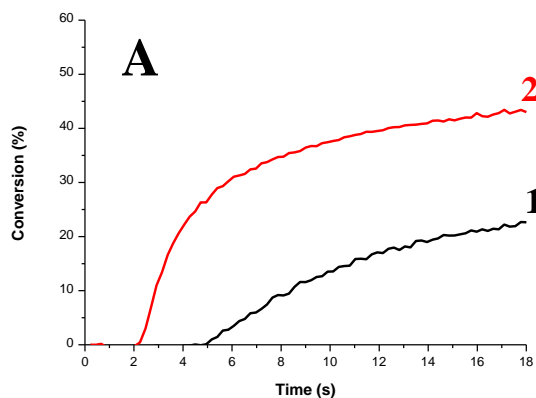


Figure 3. (A) Cinétique de photopolymérisation radicalaire sous air par (1) ITX (1% w/w), (2) TX-Si (1% w/w); Ebecryl 605 ; sous exposition avec la lampe Hg-Xe.

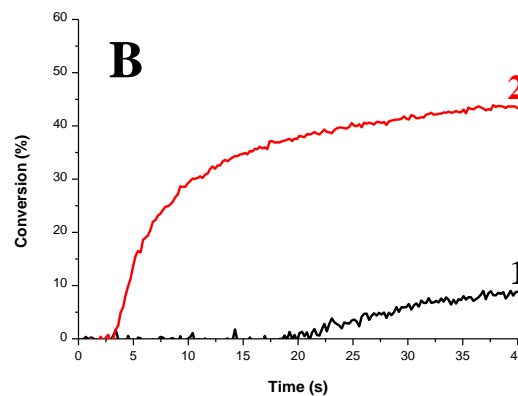


Figure 3. (B) Cinétique de photopolymérisation radicalaire sous air par (1) XT (1% w/w); (2) XT-Si (1% w/w); Ebecryl 605 ; sous exposition avec une lampe Hg-Xe.

Les vitesses de polymérisation et les conversions finales sont plus élevées que celles obtenues avec ITX ou XT. Cette meilleure capacité d'amorçage de **TX-Si** et **XT-Si** par rapport aux composés non substitués (non silylés : ITX et XT) est attribuée à leur caractère de PA de type I ainsi que l'addition efficace des radicaux silylés (voir [14d]) sur les doubles liaisons acryliques. Les meilleures propriétés d'absorption lumineuse du **TX-Si** devraient également être prises en compte pour expliquer sa meilleure performance (la vitesse de polymérisation est environ 1,5 plus élevée pour **TX-Si** par rapport à **XT-Si**). L'excellente capacité de **TX-Si** ou **XT-Si** pour amorcer une photopolymérisation dans des conditions aérées est en plein accord avec le rôle utile des radicaux silylés pour surmonter l'inhibition par l'oxygène du processus de FRP comme discuté dans d'autres systèmes [14i,16,17b,21]. La meilleure capacité d'amorçage de **TX-Si** par rapport à ITX est également observée dans des monomères de faible viscosité (ici le TMPTA) où les effets néfastes de l'oxygène sont considérablement augmentés [20].

L'ajout d'un co-amorceur (ici la méthyl-diéthanolamine MDEA) pour la FRP a aussi été étudié. Il a pu être montré que cet additif améliore la performance de ces photoamorceurs. Donc **TX-Si** (et **XT-Si**)/ MDEA se comportent probablement comme des systèmes de type II ou des systèmes mixtes de type I/II [20] (voir après).

D'une manière intéressante (**Figures 4A, B**), l'absorption UV du **TX-Si** est décalée vers le rouge par rapport à celle de ITX (390 nm contre 382 nm pour le **TX-Si** et **ITX** dans l'acétonitrile, respectivement). Un même décalage vers le rouge est à noter (**Figure 4C**) pour le dérivé basé sur le

chromophore xanthone (352 nm contre 337 pour **XT-Si** et XT dans l'acétonitrile, respectivement). Une augmentation significative du coefficient d'absorption molaire ϵ [20] est également observée pour **TX-Si**.

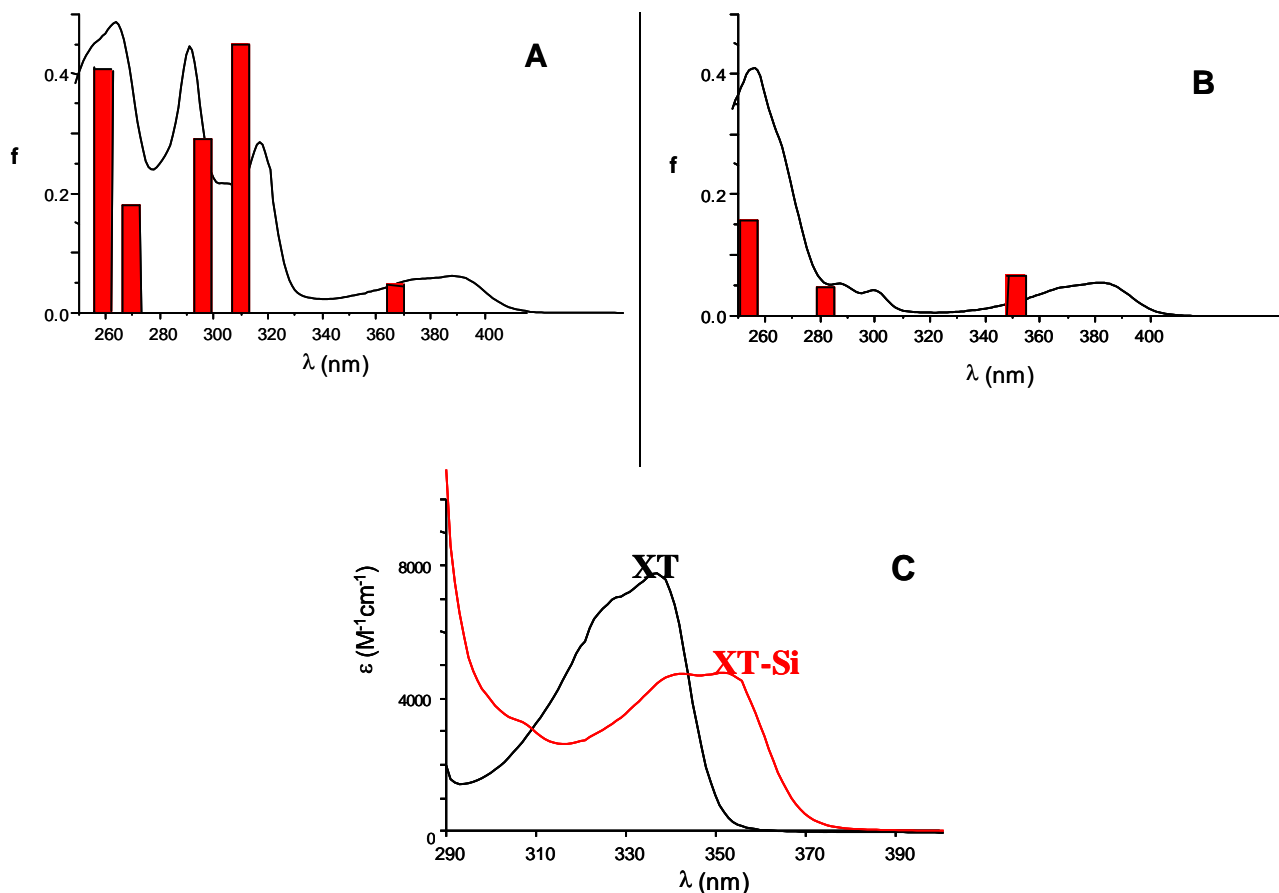


Figure 4. Propriétés d'absorption UV. (A) **TX-Si** et (B) **ITX** dans l'acétonitrile. Les spectres d'absorption calculés (MPW1PW91/6-311++G**) sont donnés (bâtons). (C) Spectres d'absorption UV de **XT-Si** et **XT** dans l'acétonitrile.

Dans l'acétonitrile, le maximum de fluorescence de **TX-Si** est situé à 420 nm et la durée de vie de fluorescence a été déterminée à 250 ps. Un niveau d'énergie pour l'état singulet S_1 de 296 kJ/mol est calculé, cette valeur est assez proche de celle de **ITX** (300 kJ/mol). Le rendement quantique de fluorescence a été trouvé similaire à celui de **ITX**.

2. Comportements photochimiques caractérisés par la technique LFP :

La photolyse de **TX-Si** est assez lente permettant une étude des processus dans les états excités par photolyse laser éclair. Pour **XT-Si**, une photolyse très rapide de l'échantillon empêche une étude plus approfondie par LFP (**Figure 5**).

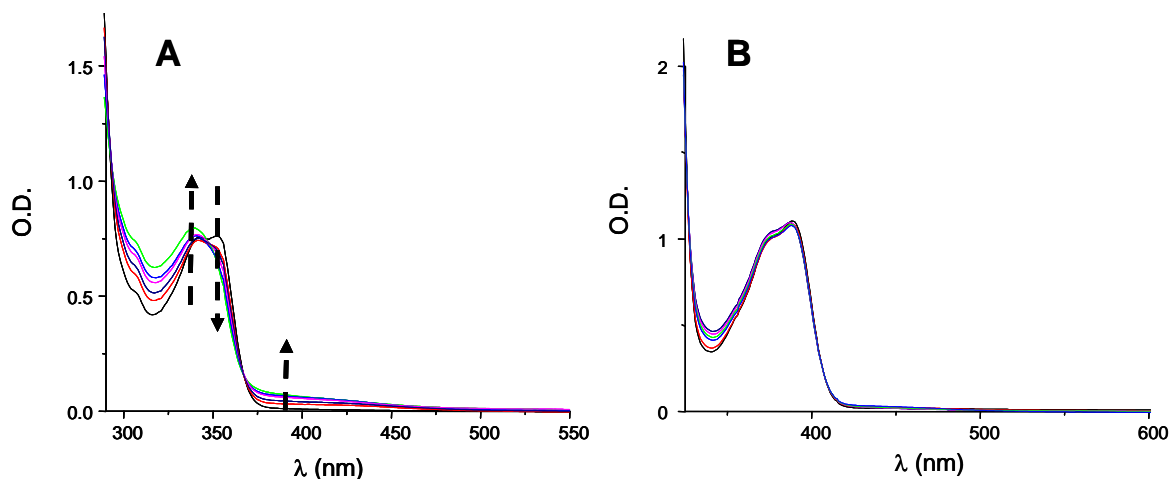


Figure 5. Photolyse de **XT-Si** (A) et **TX-Si** (B) dans l'acétonitrile sous une irradiation laser à 355 nm (5mJ/pulse); chaque spectre est séparé par 15 tirs laser.

L'absorption de l'état excité triplet T_1 de **TX-Si** est observé à 700 nm dans l'acétonitrile (**Figure 6**), cette absorption est légèrement décalée par rapport à ITX (650 nm).

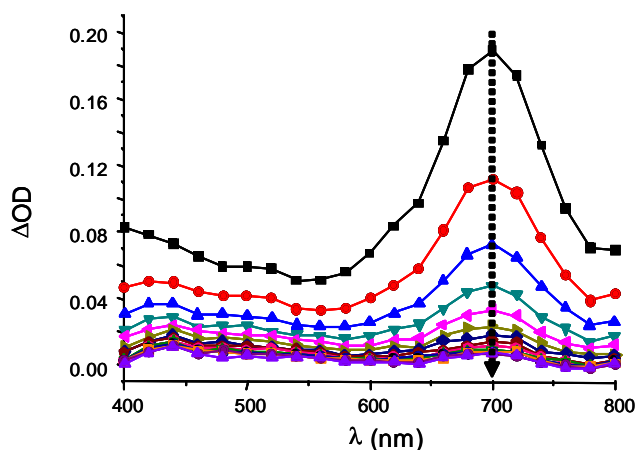


Figure 6. Spectres transitoires de **TX-Si** dans l'acétonitrile ; excitation laser à 355 nm; $t = 0$ à 23 μs par pas de 1,7 μs .

Cet état excité est fortement désactivé par O_2 et le naphthalène (bien connus comme accepteurs d'énergie) ; les constantes de vitesse d'interaction, notées dans le **Tableau 2**, sont $> 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. La durée de vie de T_1 est assez longue ($\sim 3 \mu\text{s}$). Les constantes de vitesse d'interaction de T_1 avec différents additifs (amine, sel d'onium) rencontrés pour un processus de polymérisation sont également regroupées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2. Constantes de vitesses d'interaction de ${}^3\text{TX-Si}$ avec différents additifs dans l'acétonitrile.

	${}^3\text{TX-Si}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
MDEA	$1.5 \cdot 10^{9a}$
O_2	$4 \cdot 10^9$
Ph_2I^+	$6.2 \cdot 10^9$
Naphtalène	$4.7 \cdot 10^9$

a : Le radical cétyle du **TX-Si** est observé avec une absorption maximale à environ 400 nm.

La photolyse faible de **TX-Si** (**Figure 5**) ainsi que la durée de vie assez élevée de son triplet suggère une capacité assez faible pour la formation des radicaux silyles dans **TX-Si**. La formation de ces radicaux $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$ est cependant mise en évidence clairement par RPE-ST (voir après). Pour **XT-Si**, la photolyse plus rapide suggère une photoréactivité plus élevée.

3. Radicaux observés par la technique de RPE Spin Trapping :

Ces radicaux formés à partir de **XT-Si** et **TX-Si** ont été étudiés par RPE-ST. La formation de radicaux silyles lors de l'irradiation est clairement mise en évidence à la fois pour **TX-Si** et **XT-Si** (**Figure 7**) : les constantes de couplage hyperfin (hfs) des adduits PBN ($a_N = 14.5$; $a_H = 5.6$ G) sont en plein accord avec la présence de ces espèces $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$ [22].

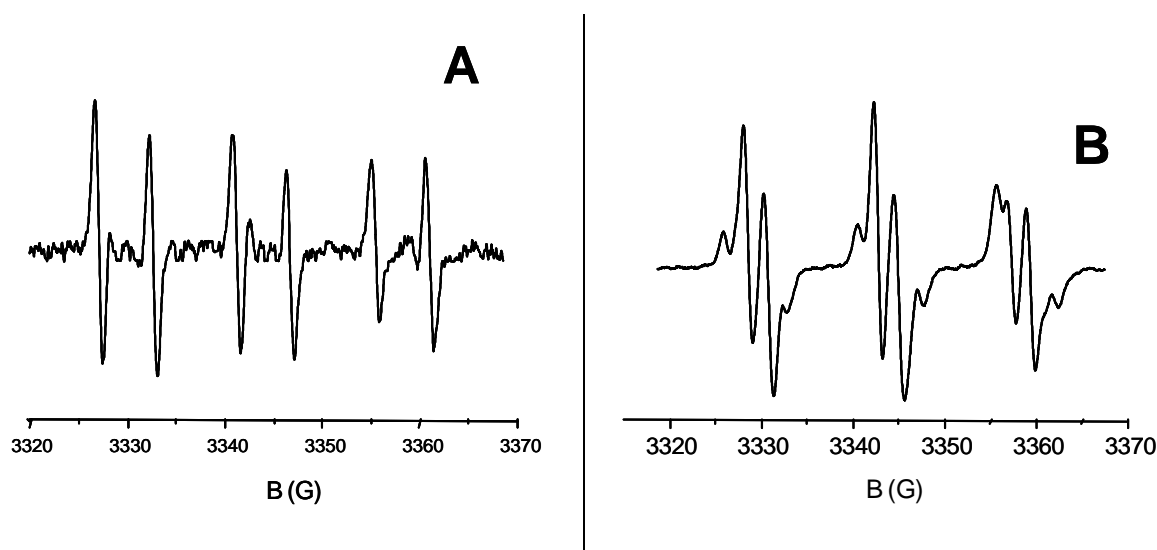


Figure 7. Expériences RPE spin trapping pour (A) **TX-Si** et (B) **XT-Si** (en utilisant PBN dans le tert-butylbenzène) ; irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) sous argon.

Ces résultats supportent une coupure de la liaison Si-Si (**Schéma 5** où X = O ou S). Le calcul de l'énergie de liaison (BDE (Si-Si)) conduit à une valeur assez faible (évaluée ici ~ 69 kcal/mol -

UB3LYP/6-31+G* pour **XT-Si** et **TX-Si**). Un tel processus de coupure a déjà été observé dans d'autres cétones incorporant une liaison Si-Si [22b] ainsi que pour les phényléthynylsilanes [22c].

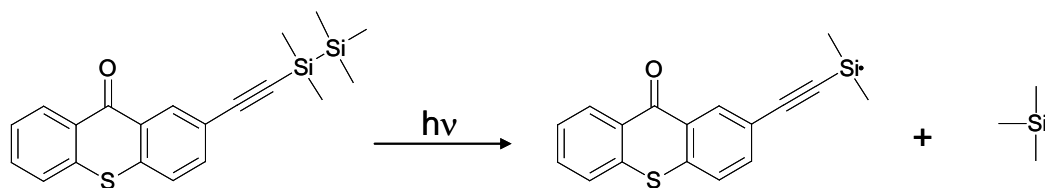


Schéma 5. (Pour XT-Si ce mécanisme s'applique aussi)

D'une manière intéressante, dans le cas de **XT-Si**, un radical centré sur le carbone est également détecté ($a_N = 14.5$; $a_H = 2.3$ G) (Figure 7). Cette espèce peut être probablement attribuée au radical vinyle généré par addition du radical silyle sur la triple liaison (Schéma 6) : ce type d'addition est en effet bien connu pour les silyles [23].

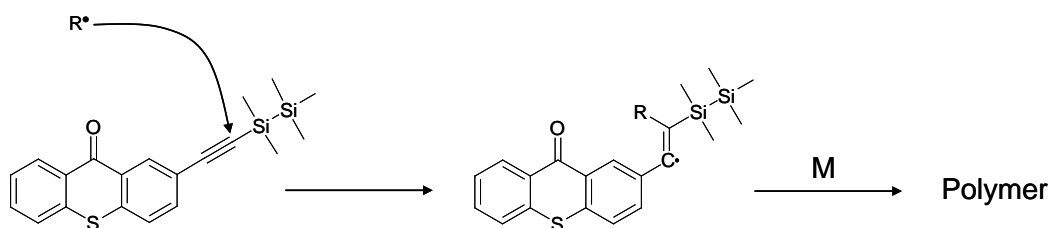


Schéma 6.

4. Propriétés des radicaux et des états excités :

En raison des propriétés similaires de fluorescence pour **TX-Si** et **ITX**, la réactivité de leur état S_1 peut être considérée comme proche. La constante de vitesse de coupure dans T_1 reste assez faible ($k_{diss} < 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) comme le montre la durée de vie de l'état triplet qui est relativement longue. Pour **XT-Si**, une coupure de l'état triplet devrait être vraisemblablement impliquée comme le rendement quantique du croisement intersystème pour **XT-Si** est probablement proche de 1,0 (comme pour **XT**) [24-25].

Le processus de dissociation est probablement plus efficace pour **XT-Si** par rapport à **TX-Si** en accord avec le niveau d'énergie plus élevé de son état triplet (70 contre 64 kcal/mol pour **XT-Si** et **TX-Si**, respectivement) rendant la réaction de coupure énergétiquement plus favorable. En effet, avec une énergie de liaison (Si-Si) ~ 69 kcal/mol, la dissociation se trouve légèrement exothermique pour $^3\text{XT-Si}$ et endothermique pour $^3\text{TX-Si}$. Ce résultat est en plein accord avec la photolyse plus rapide

de **XT-Si** mentionnée précédemment ainsi que la constante de vitesse de coupure relativement faible pour $^3\text{TX-Si}$.

5. Conclusion :

Dans cette partie, de nouveaux photoamorceurs à base de chromophore thioxanthone (**TX-Si**) ou xanthone (**XT-Si**) sont proposés. Ils contiennent un fragment disilylacétylene qui conduit à une efficacité très intéressante en FRP. Ces composés permettent une absorption de lumière importante mais aussi de bénéficier d'un comportement inhabituelle de photoamorceur de type I. En effet les photoamorceurs dérivés de xanthone ou thioxanthone sont habituellement utilisés dans des systèmes de type II. Ce comportement original de photoamorceur de type I contribue à diminuer la migration du PA en dehors du film (résultats non présentés). On évite aussi la présence d'un co-amorceur (amine ...) qui peut limiter les performances du polymère formé.

C. Les silyloxamines : Nouveaux systèmes photoamorceurs de type I pour la photopolymérisation radicalaire

La chimie des radicaux silyles fait actuellement l'objet de nombreuses études [14d,14e,14h,24b,26-30]. Cependant, le développement de nouvelles sources de radicaux silyles $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$ (potentiellement utilisables comme photoamorceurs (PA)) reste un sujet très important. Le but dans cette partie a été d'introduire de nouvelles sources de radicaux silyles basées sur la structure silyloxyamine qui est associée à des facilités de synthèse. Ces structures en étant facilement accessibles favorisent le développement de nouveaux PA centrés sur la chimie du silicium.

1. Molécules étudiées :

Deux silyloxyamines provenant du 8-(pentaméthylidisilyloxy)-julolidine et du diéthyl 3 - (pentaméthylidisilyloxy)-aniline sont proposées comme de nouvelles sources de radicaux silyles. Le mécanisme de décomposition, les processus des états excités ainsi que la production de radicaux sont explorés par photolyse laser éclair, RPE ainsi que les calculs des orbitales moléculaires. La coupure de la liaison Si-Si a été là encore clairement démontrée. Ces composés seront notés comme des photoamorceurs efficaces. Deux structures de départ (8-hydroxyjulolidine et le 3-diéthylaminophenol) ont été sélectionnées pour la synthèse des silyloxyamines correspondantes **SiN1** et **SiN2** (*Schéma 7*). Ces nouveaux photoamorceurs ont été préparés en collaboration avec le

laboratoire de chimie organique (Dr. Nicolas Blanchard – Mulhouse) et seront comparés aux composés de départ non silylés (la 8-hydroxyjulolidine et le 3-diéthylaminophénol).

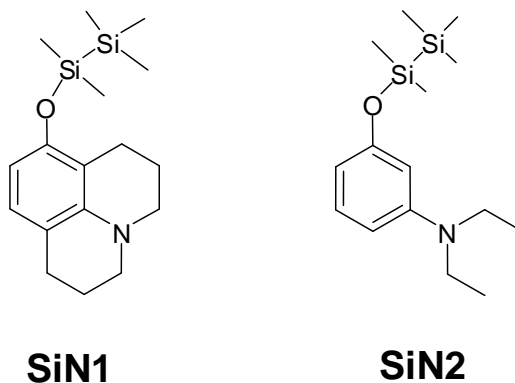


Schéma 7.

2. Propriétés d'absorption et orbitales moléculaires impliquées :

Les propriétés d'absorption UV-visible de **SiN1** et **SiN2** ainsi que des composés non substitués (8-hydroxyjulolidine et 3-diéthylaminophénol) sont données **Figure 8**. Les longueurs d'onde d'absorption maximale sont regroupées dans le **Tableau 3**. La disparition de la fonction alcool dans les silyloxyamines se traduit par une disparition de la bande observée dans le visible (**Figure 8**).

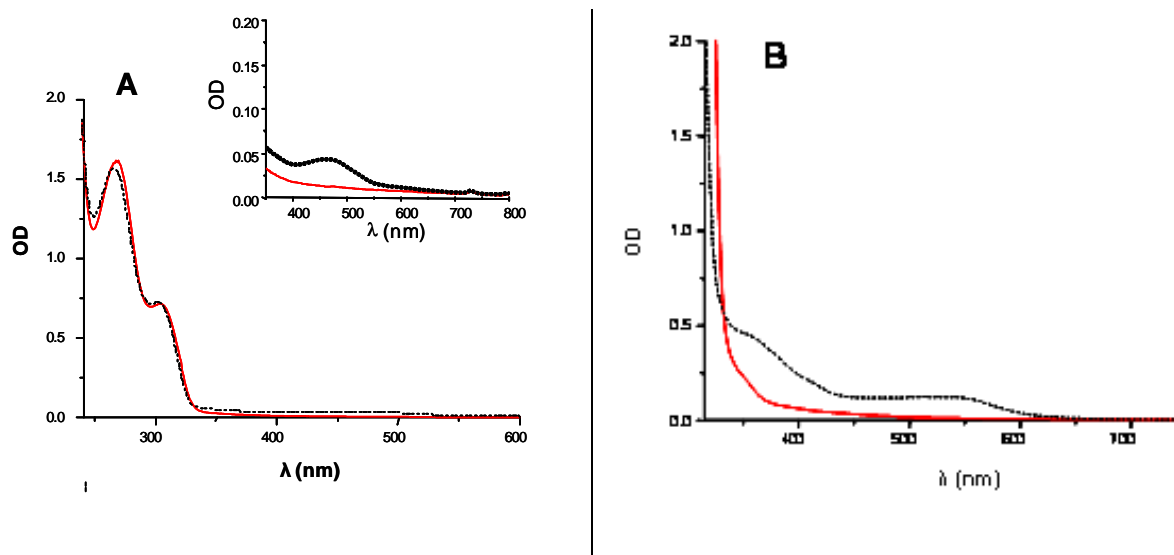


Figure 8. Propriétés d'absorption UV-visible : (A) 8-hydroxyjulolidine (ligne pointillée) et **SiN1** (trait plein); insert : zoom entre 350 et 800 nm. (B) 3-diéthylaminophénol (ligne pointillée) et **SiN2** (trait plein) ; acétonitrile.

Tableau 3. Absorptions maximales de 8-hydroxyjulolidine, 3-diéthylaminophénol, SiN1 et SiN2 dans l'acétonitrile.

	SiN1	8-hydroxyjulolidine	SiN2	3-diéthylaminophénol
Maximum d'absorption (nm)	267, 303	267, 303, 462	262, 301	262, 301, 526

La **Figure 9** décrit les orbitales moléculaires HOMO et LUMO associées à **SiN1** et **SiN2**. La bande d'absorption la plus décalée vers le rouge correspond à une transition HOMO → LUMO. L'orbitale HOMO des silyloxyamines implique le système π ainsi que le doublet non liant de l'azote. De manière intéressante, la LUMO est délocalisée sur le groupe disilyle. Cela témoigne d'une transition à caractère transfert de charge partiel entre le donneur (l'amine) et l'accepteur (le groupe O-Si-Si). Les silyloxyamines se comportent donc comme des molécules donneur-π-accepteur.

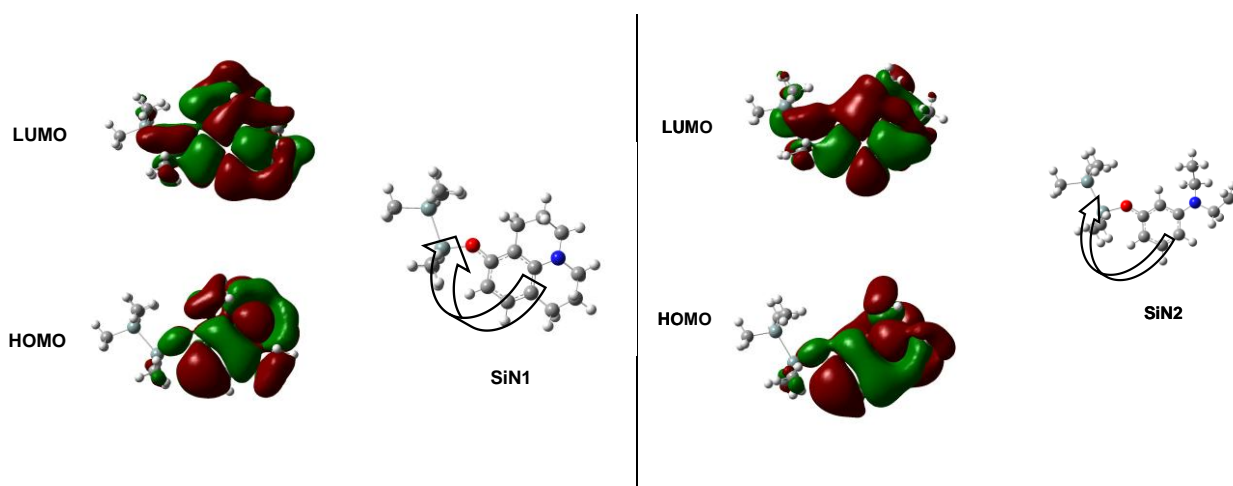


Figure 9. HOMO et LUMO de SiN1 (à gauche) et SiN2 (à droite) (calculs DFT).

3. Photolyse des silyloxyamines :

Il a été reporté que les composés de type silyloxy $R-O-Si-R'_3$ peuvent être coupés par photolyse à 254 nm pour redonner les alcools de départ avec des rendements allant de 62 à 95% [31-32]. La photolyse de **SiN1** et de **SiN2** dans l'acétonitrile (dégazé) sous irradiation UV (lampe Hg-Xe, 220 mW/cm²) a été examinée **Figure 10**. **SiN1** et **SiN2** ne génèrent pas les alcools correspondants puisque les bandes d'absorption caractéristiques de ces composés (462 et 526 nm) ne sont pas observées. Ce comportement peut suggérer une coupure de la liaison Si-Si plutôt que O-Si. L'originalité de notre travail est la présence d'une liaison Si-Si, les travaux de la littérature étant

consacrés aux R-O-Si-R'₃ ne présentant qu'un seul atome de silicium. Une augmentation de l'absorption entre 350 nm et 400 nm pour les deux silyloxyamines est à noter lors de la photolyse. Elle pourrait correspondre à la formation d'un produit résultant de l'attaque d'un radical silyle sur le cycle aromatique : l'addition de R₃Si• sur un cycle aromatique est en effet bien documentée [33].

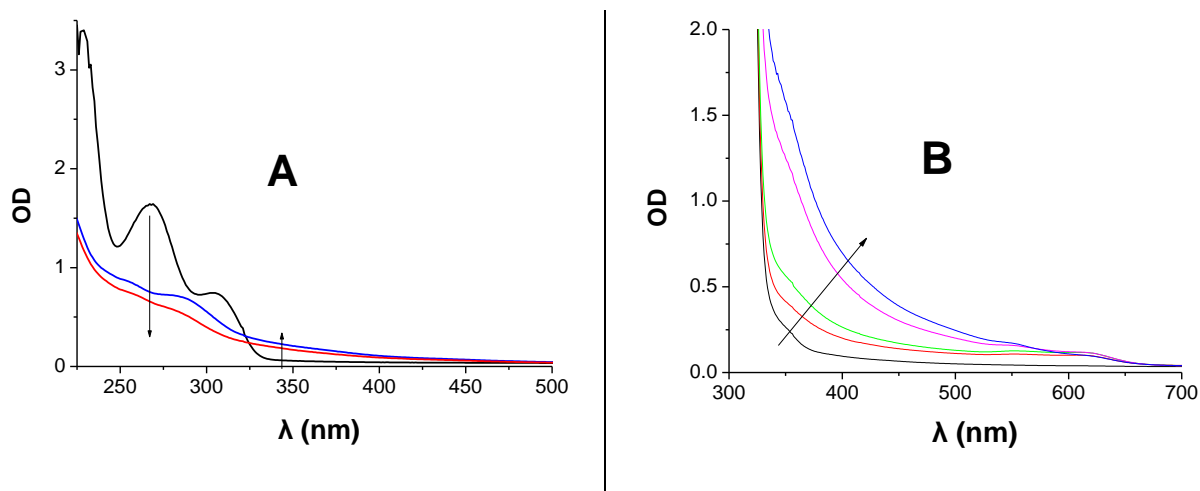


Figure 10. Photolyse de SiN1 (A) et SiN2 (B) dans l'acétonitrile (irradiation la lampe Hg-Xe).

4. Radicaux observés par la technique de RPE Spin Trapping :

Sous irradiation directe de SiN1 et SiN2, deux radicaux sont générés et piégés par PBN. Les constantes de couplage hyperfin à l'azote (a_N) et l'hydrogène (a_H) des différents radicaux adduits sont présentées **Tableau 4**. Ils peuvent être attribués (**Schéma 8**) au radical triméthylsilyle [22b] (**a**) et à des radicaux centrés sur le carbone (**b** et **c**).

Tableau 4. Constantes de couplage hyperfin pour les adduits radicalaires de SiN1 et SiN2 mesurées par RPE spin-trapping (PBN).

		a_N (G)	a_H (G)
SiN1	a	14.8	6.3
	b	14.4	2.5
SiN2	a	14.8	6.3
	c	14.4	2.4

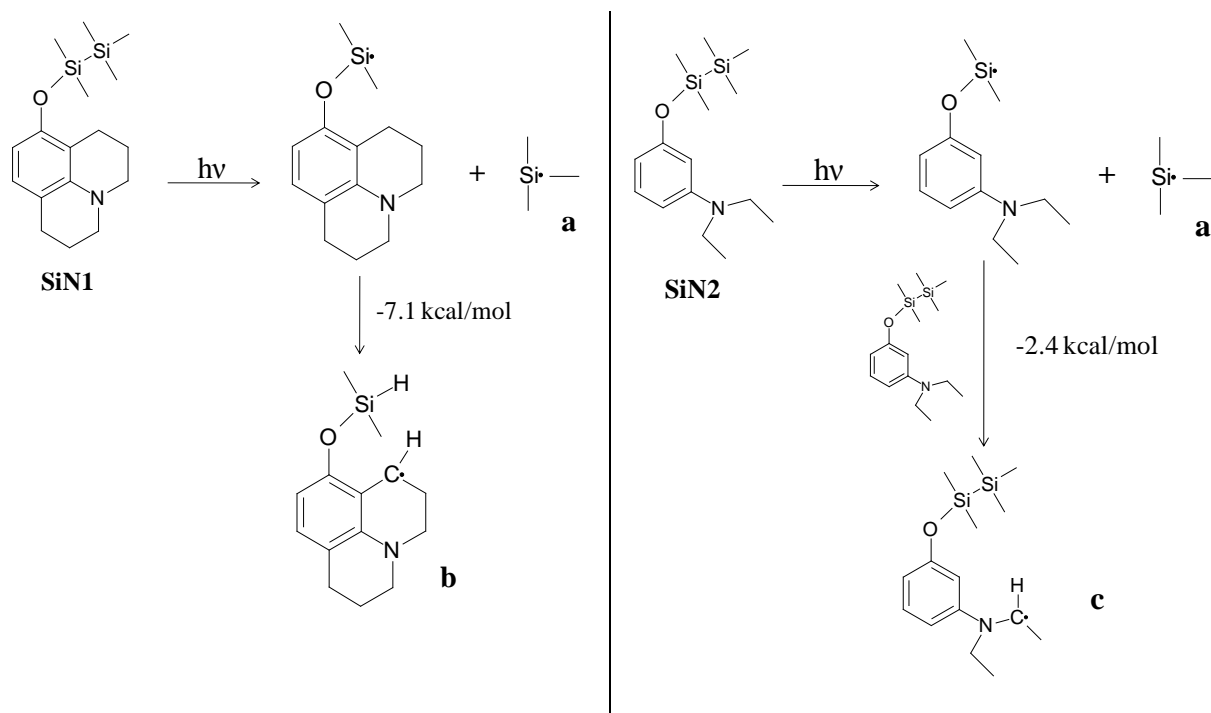


Schéma 8.

Il n'y a pas de radicaux observés lors de l'irradiation des alcools de départ dans les mêmes conditions. Ces résultats démontrent clairement la coupure Si-Si ; la coupure de la liaison O-Si peut être probablement exclu puisque le radical $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}^\bullet(\text{Me})_2$ n'est pas observé ici. La présence de **b** et **c** est probablement liée à un processus d'arrachement d'hydrogène. Ces processus sont trouvés exothermiques en modélisation moléculaire. La génération de ces radicaux carbonés est en bon accord avec la bonne capacité d'amorçage de polymérisation observée pour **SiN1** et **SiN2** : ces radicaux sont de bonnes structures d'amorçage de polymérisation [30]. Pour **SiN1**, un processus intramoléculaire ($\Delta H = -7,1$ kcal/mol) peut être favorable car il implique la formation d'un cycle à six. Pour **SiN2**, la quantité de radicaux formés ($a_N = 14,4$; $a_H = 2,4$ G - **Tableau 4**) augmente avec le temps d'irradiation en accord avec un processus bimoléculaire ($\Delta H = -2,4$ kcal / mol). Les constantes de couplage hyperfin de l'adduit de spin sont de plus en excellent accord avec celles observées récemment pour les radicaux aminoalkyles [34].

5. Considérations énergétiques :

Les niveaux d'énergie triplet (E_T) de **SiN1** et **SiN2** sont calculés à 75.1 et 66 kcal/mol, respectivement (UB3LYP/6-31G*). Les différentes énergies de liaison (BDE) associées à la rupture des liaisons Si-Si et Si-O dans **SiN1** et **SiN2** sont regroupées dans le **Schéma 9**.

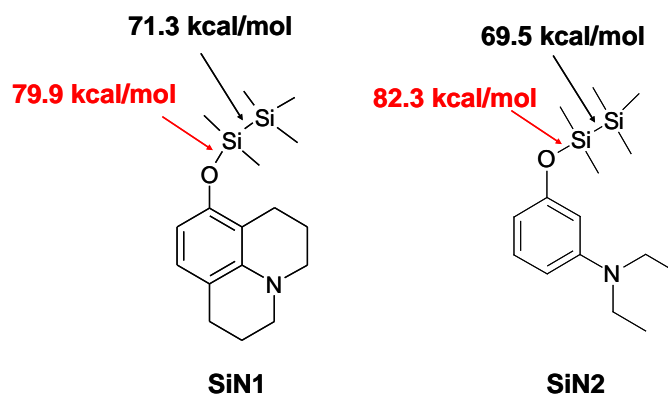


Schéma 9.

De manière intéressante, la coupure de la liaison Si-Si est énergétiquement plus favorable que celle de la liaison Si-O d'environ 9 et 13 kcal/mol pour **SiN1** et **SiN2**, respectivement. Les BDE (Si-Si) sont plus faibles que celles de (Si-O) pour ces deux composés [35], la coupure Si-Si depuis le triplet est exothermique pour **SiN1** et athermique pour **SiN2**. Pour les deux composés, la coupure Si-O à partir du triplet est endothermique. Ces considérations énergétiques sont en accord avec une coupure Si-Si plus favorable que la coupure O-Si ce qui est cohérent avec les résultats précédents.

6. Comportements photochimiques caractérisés par LFP :

Les spectres d'absorption transitoire enregistrés immédiatement après excitation laser (à 266 nm) de **SiN1** et **SiN2** ainsi que des dérivés non silylés sont similaires (*Figure 11*). La longueur d'onde d'absorption maximale de 8-hydroxyjulolidine et de **SiN1** se situe à 470 nm alors qu'elle se déplace vers une longueur d'onde légèrement plus élevée (environ 490 nm) pour le diéthylamino-phénol et le **SiN2**. En accord avec la littérature, ces transitoires peuvent probablement être attribués aux radicaux cations $N^{\bullet+}$ générés après photoionisation. Cette attribution est aussi en accord avec les spectres calculés par modélisation moléculaire (TD-DFT) pour ces structures (*Figure 11*). Les radicaux **a**, **b** et **c** ne sont pas observés en raison de leur absorption faible [14h,22b,33]. Les radicaux phénoxy généralement caractérisés [36] par une absorption intense à 400 nm ne sont pas observés ici en plein accord avec les résultats RPE-ST qui ont exclu une coupure O-Si sur **SiN1** et **SiN2**. La formation du radical cation peut probablement être supposée comme une voie concurrentielle au processus de coupure de la liaison Si-Si car l'absorption correspondant à cette espèce est très similaire pour **SiN1**/8-hydroxyjulolidine et **SiN2**/diéthylamino-phénol (*Figure 11*) attestant une faible influence du substituant silylé sur ce transitoire.

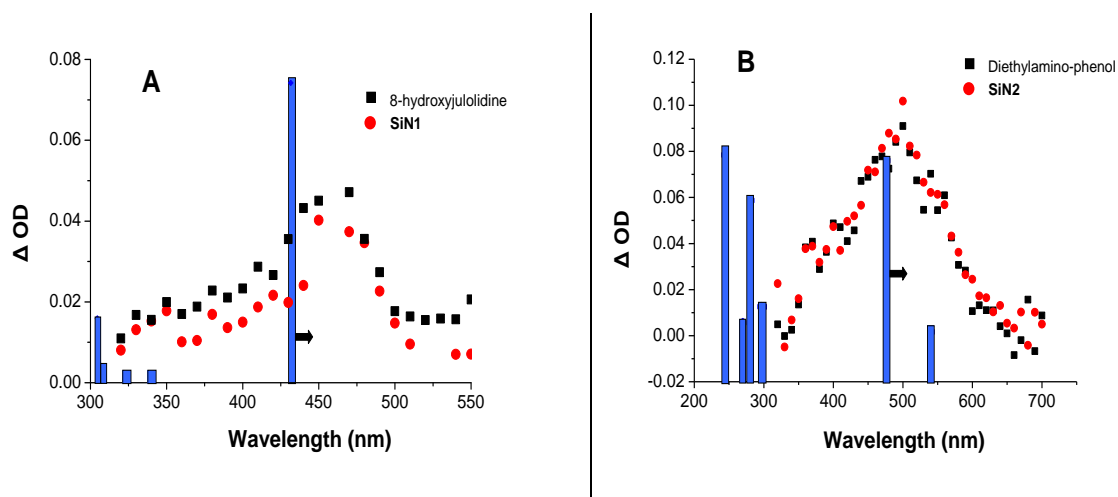


Figure 11. Spectres d'absorption transitoire de **A)** 8-hydroxyjulolidine et **SiN1** et **B)** 3-diéthylamino-phénol et **SiN2** dans l'acétonitrile ($\lambda_{exc} = 266$ nm). Les forces oscillatrices pour les spectres d'absorption UV-visible calculés pour les radicaux cations correspondants sont données (barres).

7. Réactivité en tant que photoamorceurs :

De manière intéressante, les composés **SiN1** et **SiN2** proposés ici comme de nouveaux photoamorceurs de type I sont des liquides. Ceci améliore leur solubilité dans les monomères par rapport aux composés non silylés (le 8-hydroxyjulolidine et le 3-diéthylaminophénol) qui sont des poudres. Les vitesses de polymérisation (R_p) pour le 8-hydroxyjulolidine, **SiN1** et **SiN2** dans le TMPTA et les conversions finales après 400 s d'irradiation sont regroupées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5. Photopolymérisation radicalaire du TMPTA en présence de différents systèmes PA: vitesse de polymérisation ($R_p/[M_0]$ (s^{-1})) et conversion finale après 400 s de l'irradiation.

Photoamorceurs	En laminé		Sous air	
	Conversion finale (%)	$R_p/[M_0] \times 100$ (s^{-1})	Conversion finale (%)	$R_p/[M_0] \times 100$ (s^{-1})
8-hydroxyjulolidine	62	1.4	-	-
SiN1	72	4.1	17	0.2
SiN2	68	2.2	-	-

(-) pas de photopolymérisation

En laminé, **SiN1** et **SiN2** sont trouvés meilleurs photoamorceurs que les composés non silylés. Ceci est en accord avec la formation des radicaux silylés efficaces pour l'amorçage sur ces deux nouvelles structures. En raison de leur assez faible absorption lumineuse (**Figure 8**) pour les bandes principales d'émission de la lampe Hg-Xe ($\lambda > 300$ nm), leur efficacité est probablement plus faible

que celle rencontrée avec d'autres photoamorceurs commerciaux de type I. **SiN1** est meilleur photoamorceur que **SiN2** en accord avec les considérations énergétiques mentionnées ci-dessus pour un processus de coupure Si-Si plus efficace [37]. Sous air, comme prévu dans une matrice de faible viscosité [14i,16,17b], la vitesse de polymérisation diminue fortement. Pour améliorer la polymérisation sous air, des expériences ont été effectuées en utilisant le tris(triméthylsilyl)silane comme aditif. Ce composé est maintenant bien connu pour réduire l'inhibition par l'oxygène du processus de polymérisation [14g,14i,16,17b,29]. Une amélioration remarquable est à noter pour le système **SiN1**/tris(triméthylsilyl)silane avec une très bonne cinétique de photopolymérisation et une conversion finale élevée (~ 60%).

8. Conclusion :

La réactivité de deux nouveaux composés de type silyloxyamine a été étudiée. La génération des radicaux silyles sous l'action de la lumière permet l'utilisation de ces composés en tant que photoamorceur. Certaines modifications du chromophore (par exemple en introduisant des systèmes π plus délocalisés) devraient permettre de décaler l'absorption vers le visible : la faible absorption pour $\lambda > 300$ nm de ces composés **SiN1** et **SiN2** restant un point faible. Cependant, ce travail ouvre une nouvelle voie pour la conception de photoamorceur pour le radiation curing [1a,1b,1j,1d,38].

D. Les acylgermanes : une nouvelle classe de photoamorceur de haute performance

Les systèmes amorceurs fonctionnant sous lumière visible peuvent être très intéressants en raison du caractère moins nocif de la lumière pour $\lambda > 400$ nm ainsi que les applications dans des conditions d'exposition solaire ou dans la science du laser imaging [39]. De nouveaux photoamorceurs construits sur la chimie des radicaux germyle sont ici proposés.

1. Molécules étudiées :

Une nouvelle structure synthétisée sur la base d'un chromophore original Ge-CO-Ge (bis(germyl)cétone **II**, jamais proposée comme photoamorceur) a été préparée en collaboration avec le laboratoire de chimie organique (*Schéma 10*). Les acylgermanes substitués par un seul germanium R-CO-GeR'₃ absorbent fortement dans la zone 360-420 nm: leur rôle prometteur comme PA a déjà été signalé [2d,6d,14f,40-42]. Ces composés ont été trouvés intéressants pour les applications dentaires [2d,6d,42]. Cependant, une transition intéressante fortement décalée vers le rouge a été notée lors du passage d'une mono(germyl)cétone (**I**) à une bis(germyl)cétone (**II**) [41]. Dans cette

partie, nous allons étudier le comportement potentiel d'un représentant de bis(germyl)cétone **II** (*Schéma 10*) en tant que PA. La réactivité de ce dérivé sera comparée à celle de la mono(germyl)cétone **I** correspondante en utilisant la photolyse laser éclair (**LFP**), la résonance paramagnétique électronique (Spin Trapping) ainsi que des calculs d'orbitales moléculaires (**OM**). L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier **RT-FTIR**.

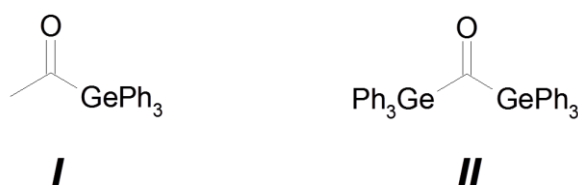


Schéma 10. Composés étudiés.

2. Réactivité en tant que photoamorceurs :

Comme précédemment, les photoamorceurs ont été dissous dans un milieu polymérisable (TMPTA (Cytec)). Là encore, afin d'évaluer le rôle de photoamorceur de ce composé (**II**), un dérivé de titanocène (Bis (cyclopentadiényle)-bis [2,6-difluoro-3-(1-pyrryl) de titane] phényle, **Ti**, ou **Irgacure 784** (Ciba Spec. Bâle)) a été utilisé comme PA de référence pour la polymérisation sous lumière visible (*Figure 12*) [39].

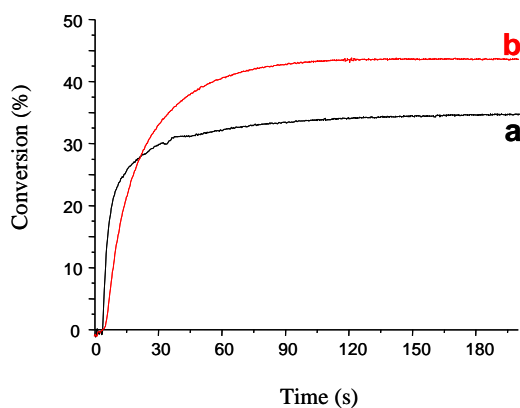


Figure 12 A. Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA. Système amorceur : **Ti** (a) et **II** (b).
 Concentration: 0,1% w/w pour le **Ti** et 2,5% pour le **II** (laminé ; irradiation lumineuse : lampe Xénon).

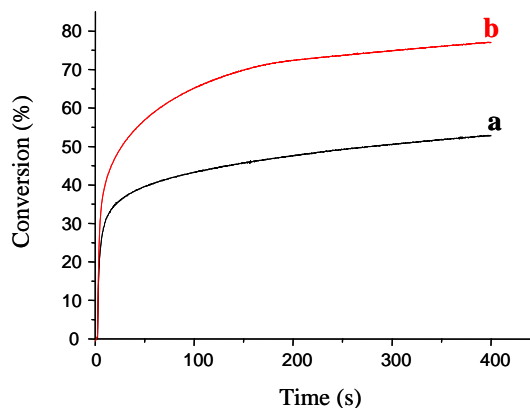


Figure 12 B. Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA. Système amorceur : **Ti** (a) et **II** (b).
 Concentration: 0,1% w/w pour le **Ti** et 2,5% pour le **II** (laminé ; irradiation lumineuse : lampe Hg-Xe ($I \sim 44 \text{ mW/cm}^2$)).

Sous une irradiation polychromatique visible en laminé ($\lambda > 390 \text{ nm}$), le composé **II** présente une vitesse de polymérisation légèrement inférieure à celle du titanocène mais une conversion plus

élevée est atteinte (**Figure 12A**). Dans cette expérience, la quantité de lumière absorbée (I_{abs}) par **II** et **Ti** sont les mêmes (ce qui est réalisé en utilisant une concentration plus élevée de **II**: 2,5 vs. 0,1% w/w). En conséquence, les réactivités corrigées de l'absorption lumineuse sont presque similaires. En utilisant les mêmes conditions (**Figure 12B**), une meilleure capacité pratique d'amorçage de **II** sous irradiation avec une lampe Hg-Xe (UV-visible) est obtenue en accord avec une augmentation de l'absorption de la lumière par **II** avec une irradiation UV (voir les spectres d'absorption donnés **Figure 13**). Dans les conditions aérées, les vitesses de polymérisations sont plus faibles, comme généralement observé en FRP avec d'autres photoamorceurs radicalaires.

Le spectre d'absorption du composé **II** dans le tert-butylbenzène est représenté dans la **Figure 4**. Ce composé présente une bande très intéressante autour de 514 nm pour une utilisation sous lumière visible. A l'inverse du composé **I** qui absorbe à 360 nm (**Tableau 6**), le composé **II** avec une absorption fortement décalée correspond beaucoup mieux au spectre d'émission de la lampe xénon [23,2d,6d,42].

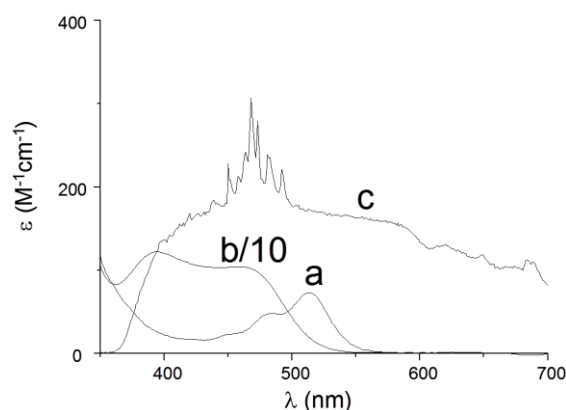


Figure 13. Spectres d'absorption de **II** (a) et **Ti** (b) dans le tert-butylbenzène (pour **Ti**, le coefficient d'extinction molaire est divisé par 10). Spectre d'émission de la lampe xénon (c).

Tableau 6. Comparaison des propriétés d'absorption des composés étudiés. f : force oscillatrice pour la transition correspondante.

	λ (nm) exp.	λ (nm) calc. ^c
CH_3COCH_3	274 ^a	279
$\text{Ph}_3\text{GeCOCH}_3$ (I)	360 ^b	356.3 ($f = 0.0098$)
$\text{Ph}_3\text{GeCOGePh}_3$ (II)	514 ^b	515.0 ($f = 0.0001$)

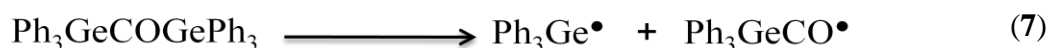
a : dans l'acétonitrile ; *b* : dans le tert-butylbenzène

c: méthode MPW1PW91/6-31G* sur les géométries optimisées en B3LYP/6-31G*.

Le calcul des orbitales moléculaires correspondant à la transition HOMO-LUMO dans **I** et **II** montre que l'on a une délocalisation de ces orbitales entre le carbonyle et le germanium et que cette délocalisation est augmentée dans le cas du composé **II** (qui porte deux atomes Ge). L'écart d'énergie HOMO-LUMO est ainsi réduit pour **II** conduisant à une transition plus décalée vers le rouge [43].

3. Comportements photochimiques caractérisés par la technique de photolyse laser éclair (LFP) :

L'excitation laser à 532 nm du composé **II** conduit à une espèce transitoire caractérisée par un maximum d'absorption à 330 nm (*Figure 14*). Ce spectre est similaire à celui observé pour le radical triphénylgermyle ($\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet$) obtenu précédemment lors de l'étude de **I** [40]. Le temps de montée de $\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet$ est inférieur à 100 ns attestant d'un processus de coupure très rapide (*réaction 7*).



Cette coupure rapide est en accord avec la photolyse importante du composé **II** lors d'une irradiation à 532 nm (*Figure 14*).

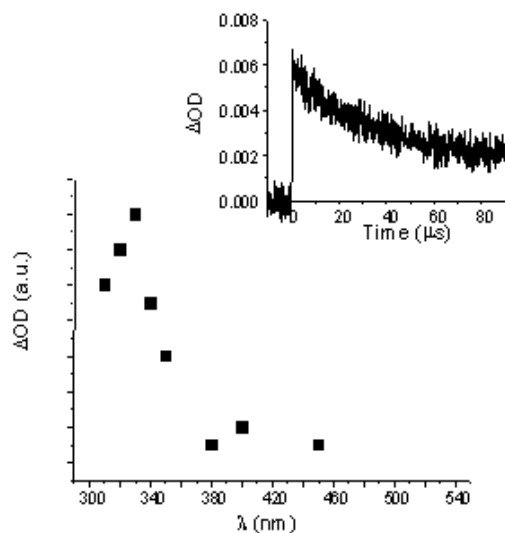


Figure 14 A. Spectre d'absorption transitoire après excitation laser à 532 nm du composé **II** dans le tert-butylbenzène ($t = 300$ ns). Insert: cinétique du radical $\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet$ à 330 nm.

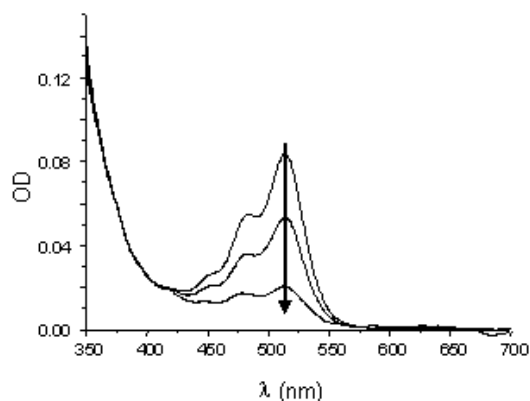


Figure 14 B. Photolyse du composé **II** sous irradiation à 532 nm.

La constante de vitesse d'addition de $\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet$ sur le méthylacrylate (MA) a été déterminée ($2.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) en bon accord avec la valeur rapportée dans la littérature ($1.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [14f]. La coupure très efficace de la liaison C-Ge et la grande réactivité des radicaux germyles formés expliquent la grande efficacité observée comme photoamorceur pour **II**.

4. Radicaux observés par la technique de RPE Spin Trapping :

Le spectre RPE du radical adduit obtenu après irradiation sous lumière visible du composé **II** est présenté dans la **Figure 15**. Il peut être clairement attribué au radical adduit de $\text{Ph}_3\text{Ge}^\bullet$ sur PBN ($a_N = 14.7 \text{ G}$; $a_H = 5.4 \text{ G}$). Cette attribution est en accord avec les données de la littérature pour ces radicaux [40,44-45]. Ceci est parfaitement conforme à la rupture de la liaison C(O)-Ge montrée par LFP. De manière intéressante, aucun radical acyle n'est observé par RPE-ST : ceci soutient un processus de décarbonylation très rapide (*réaction 8*).

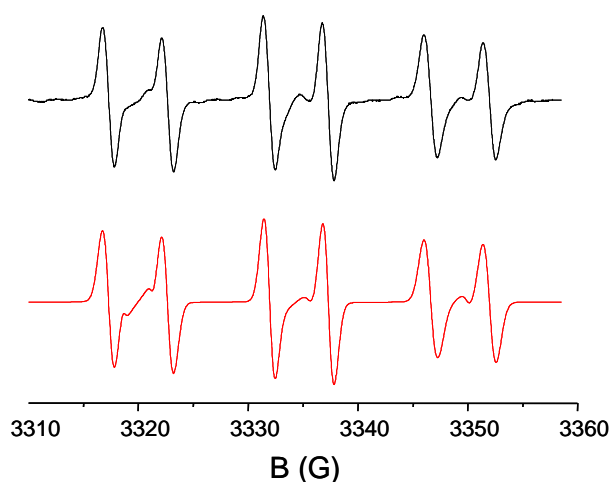
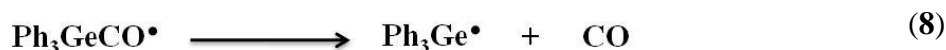


Figure 15. Spectre RPE obtenu sous irradiation du composé **II** (0.01 M) ($\lambda > 400 \text{ nm}$); spectre simulé (en bas)(spin trap :PBN).

5. Conclusion :

La capacité élevée d'un nouveau photoamorceur construit sur une structure bis(germyle)cétone est décrite pour la première fois dans cette partie de thèse. Ces bonnes propriétés sont expliquées sur la base d'expériences de RPE et LFP. Ce travail devrait ouvrir une voie intéressante de conception d'une nouvelle famille de PA dans le visible à travers une introduction adéquate de substituants appropriés sur le squelette bis(germyle)cétone.

Références

- [1] a) Fouassier J.P. " Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring", Hanser, Munich, **1995**; b) Fouassier J.P. Ed., "Photochemistry and UV Curing: New Trends", Research Signpost, Trivandrum India, **2006**; c) Belfied K.D., Crivello J.V., Eds, "Photoinitiated Polymerization", ACS Symposium series 847, Washington DC, **2003**; d) Davidson S., "Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing", Sita Technology Ltd, London, **1999**; e) Neckers D.C., "UV and EB at the Millenium", Sita Technology, London, **1999**; f) Dietliker K., "A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today", Sita Technology Ltd, London, **2002**; g) Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., in "Macromolecular engineering: precise synthesis, materials properties, applications", Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds, vol 1, 643-672, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; h) Allonas X., Crouxte-Barghorn C., Fouassier J.P., Lalevée J., Malval J.P., Morlet-Savary F., in "Lasers in Chemistry", M. Lackner Ed., Wiley-VCH., under press; i) Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., Dietlin C., in "Handbook on photochemistry and photophysics of polymer materials", Allen N.S., Eds, Wiley, USA, in press; j) Fouassier J.P., Allonas X. Eds., "Basics of photopolymerization reactions", Research Signpost, Trivandrum India, in press.
- [2] a) Liska R., Seidl B., J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., **2005**, 43, 101; b) Liska R., Herzog D., J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., **2004**, 42, 752; c) Seidl B., Kalinyaprak-Icten K., Fuss N., Hoefler M., Liska R., J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **2007**, 46, 289; d) Ganster B., Fischer U.K., Moszner N., Liska R., Macromolecular. Rapid Comm., **2008**, 29, 57.
- [3] Fuchs A., Bolle T., Ilg S., Husler R., Proc. RadTech Europe, **2003**, 1, 507.
- [4] a) Visconti M., Cattaneo M., Proc. RadTech Europe, **2003**, 1, 205; b) Visconti M., Belloti E., Cattaneo M., Proc. RadTech Europe, **2005**, 2, 313; c) Dietlin C., Morlet-Savary F., Allonas X., Fouassier J.P., Visconti M., Norcini G., Romagnano S., J. Appl. Polym. Sci., **2008**, 109, 825; d) Dietlin C., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., Visconti M., Li Bassi G., Norcini G., J. App. Polym. Sci., **2008**, 107, 246; e) Casiraghi A., Norcini G., Visconti M., Li Bassi G., Dietlin C., Allonas X., Fouassier J.P., IT Patent VA2007A000023, Lamberti, March **2007**.
- [5] a) Fedorov A.V., Ermoshkin A.A., Mejiritski A., Neckers D.C., Macromolecules, **2007**, 40, 3554; b) Fedorov A.V., Ermoshkin A.A., Neckers D.C., J. Applied. Polym. Sci., **2008**, 107, 147.
- [6] a) Aydin M., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., Turro N.J., Macromolecules, **2005**, 38, 4133; b) Balta D.K., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., Turro N.J., Macromolecules, **2007**, 40, 4138; c) Gacal B., Akat H., Balta D.K., Arsu N., Yagci Y., Macromolecules, **2008**, 41, 2401; d) Durmaz Y.Y., Moszner N., Yagci Y., Macromolecules, **2008**, 41, 6714; e) Keshin S., Jockusch S., Turro N.J., Arsu N., Macromolecules, **2008**, 41, 4631.

- [7] Bartoszewicz J., Hug G.L., Pietrzak M., Kozubek H., Paczkowski J., Marciniak B., *Macromolecules*, **2007**, 40, 8642.
- [8] Corales T., Catalina F., Allen N.S., Peinado C., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **2005**, 169, 95.
- [9] Wu G., Nie J., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **2006**, 183, 154.
- [10] Ye G., Yang J., Zeng Z., Chen Y., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 99, 3417.
- [11] a) Hoyle C.E., Lee T.Y., Joensson S., *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43, 172; b) Lee T.Y., Guymon C.A., Jonsson E.S., Hait S., Hoyle C.E., *Macromolecules*, **2005**, 38, 7529.
- [12] Kim K., Scranton A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 5863.
- [13] a) Barton D.H.R., Zard S.Z., *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 675; b) Barton D.H.R., Crich D., Motherwell W.B., *Tetrahedron*, **1985**, 40, 3901; c) Bales B.C., Horner J.H., Hueng X., Newcomb M., Crich D., Greenberg M.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3623; d) Bohne C., Boch R., Scaiano J.C., *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 5414; e) Aveline B., Kochevar I.E., Redmond R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10113.
- [14] a) Lalevée J., El Roz M., Morlet-Savary F., Graff G., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2007**, 40, 8527; b) Lalevée J., Blanchard N., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 2347; c) Lalevée J., Zadoina L., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2007**, 45, 2494; d) Lalevée J., Dirani A., El Roz M., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 2003; e) Lalevée J., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2008**, 46, 2008; f) Lalevée J., Dirani A., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2008**, 46, 3042; g) Lalevée J., Blanchard N., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3643; h) Lalevée J., Blanchard N., Chany A.C., El-Roz M., Souane R., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 6031; i) Tehfe M.A., Lalevée J., Gimes D., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2010**, 43, 1364.
- [15] a) Gou L., Opheim B., Scranton A.B. in "Photochemistry and UV curing: New trends", Fouassier J.P. Ed., Research Signpost, Trivandrum, **2006**; b) Davidson R.S. in "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Vol III, Polymerization mechanism, Fouassier J.P., Rabek J.F. Eds., Elsevier Science Publishers LTD, London, **1993**; c) Hoyle C.E., Kim K.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 33, 2985. d) Decker C. *Makromol. Chem.*, **1979**, 180, 2027; e) Bolon D.A., Webb K.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1978**, 9, 2543; f) Wight F.R., *J. Polym. Sci.: Polym Lett. Ed.*, **1978**, 16, 121; g) Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R., *Prog. Org. Coat.*, **2003**, 48, 101, h) "Radiation Curing of Polymeric Materials" ACS Symposium Ser. 417, Ed. Hoyle C.E.; Kinstle J.F. American Chemical Society, Washington, **1989**.
- [16] El-Roz M., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8725.

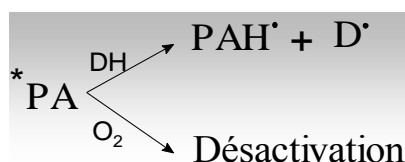
- [17] a) El-Roz M., Tehfe M.A., Lalevée J., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2010**, 43, 2219; b) Tehfe M.A., Lalevée J., Gignes D., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Chem*, **2010**, 48, 1830.
- [18] Lalevée J., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Prog. Org. Coat.*, **2010**, 10, 1016.
- [19] Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 4326.
- [20] Lalevée J., Blanchard N., Tehfe M.A., Fries C., Morlet-Savary F., Gignes D., Fouassier J.P., *Polymer Chemistry*, **2011**, DOI: 10.1039/c0py00392a.
- [21] Lalevée J., Tehfe M.A., Gignes D., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2010**, 43, 6608.
- [22] a) Chandra H., Davidson I.M.T., Symons M.C.R., *J Chem Soc Perkin Trans II*, **1982**, 1353; b) Lalevée J., Blanchard N., El-Roz M., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 4180; c) Ishikawa M., Sugisawa H., Fuchikami T., Kumada M., Yamabe T., Kawakami H., Fukui K., Ueki Y., Shizuka H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2872.
- [23] Haire D.L., Oehler U.M., Krygsmann P.H., Janzen E.G., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 4535.
- [24] Neumann M.G., Gehlen M.H., Encinas M.V., Allen N.S., Corrales T., Peinado C., Catalina F., *F. J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 1517.
- [25] Scaiano J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7747.
- [26] Arsu N., Hizai G., Yagci Y., *Macromol. Rep.*, **1995**, 1257.
- [27] Kminek I., Yagci Y., Schnabel W., *Polym. Bull.*, **1992**, 29, 277.
- [28] Peinado C., Alonso A., Catalina F., Schnabel W., *J. Photochem. Photobiol.*, **2001**, 141, 85.
- [29] Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 6434.
- [30] Lalevée J., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Phys. Chem. A.*; **2007**; 111, 6991.
- [31] Brook M.A., Gottardo C., Balduzzi S., Mohamed M., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, (40), 6997.
- [32] a) Brook M.A., Balduzzi S., Mohamed M., Gottardo C., *Tetrahedron* **1999**, 55, 10027; b) Boxer M.B., Yamamoto H., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3127; c) Boxer M.B., Yamamoto H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 48.
- [33] Chatgililoglu C., *Organosilanes in Radical Chemistry*. John Wiley & Sons: New York, **2004**.
- [34] Lalevée J., Gignes D., Bertin D., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 438, 346.
- [35] Walsh R., *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 246.
- [36] Das P.K., Encinas M.V., Steenken S., Scaiano J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4162.
- [37] Versace D.L., Tehfe M.A., Lalevée J., Casarotto V., Blanchard N., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., *J. Org. Chem.*, **2010**, 10, 1002.

- [38] Schwalm R., UV coatings: basics, recent developments and new applications, Elsevier, Oxford UK, **2007**.
- [39] Pappas S.P., UV Curing: Science and Technology, II, Technology Marketing Corporation, **1985**.
- [40] Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., Chem. Phys. Lett., **2009**, 469, 298.
- [41] a) Brook A.G., Dillon P.J., Pearce R., Can. J. Chem. **1971**, 49, 133; b) Brook A.G., Pierce J.B., Duff J.M., Can. J. Chem. **1975**, 53, 2874; c) Hayashi H., Mochida K., Chem. Phys. Lett. **1983**, 101, 307; d) Wakasa M., Mochida K., Sakaguchi Y., Nakamura J., Hayashi H., J. Phys. Chem. **1991**, 95, 2241; e) Mochida K., Ichikawa K., Okui S., Sakaguchi Y., Hayashi H., Chem. Lett., **1985**, 1433.
- [42] Ganster B., Fischer U.K., Moszner N., Liska R., Macromolecules, **2008**, 41, 2394.
- [43] Tehfe M.A., Blanchard N., Fries C., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., Macromol. Rapid Commun., **2010**, 31, 473.
- [44] Riviere P., Richelm S., Riviere-Baudet M., Satge J., Gynane M., Lappert M., J. Chem. Res., **1978**, 6, 218.
- [45] Janzen E.G., Davis E.R., DuBose C.M., Magnetic Reson. Chem., **1995**, 33, S166.

Chapitre II : Photopolymérisation radicalaire amorcée par des systèmes de Type II basés sur un arrachement d'hydrogène

Les systèmes photoamorceurs de Type II, contrairement au Type I, produisent des radicaux par réaction de transfert d'hydrogène entre un photoamorceur **PA** à l'état excité et un co-amorceur. Les donneurs d'hydrogène utilisés ici seront des silanes **R₃SiH** et des polyhydrosilanes.

Les systèmes de Type II sont souvent plus inhibés par la présence d'oxygène. En particulier, la réaction d'arrachement d'hydrogène sera ici en compétition avec la désactivation du triplet par O₂ (voir *page 19- partie I*).



Lors de ce travail une étude détaillée de la formation des radicaux silyles dans ces systèmes a été réalisée. Il a été observé que i) certaines de ces espèces sont très efficaces pour l'addition sur la double liaison du monomère (amorçage) ii) un comportement prometteur sous air a été noté en particulier avec le tris-(triméthylsilyl)silane (**TTMSS**) et la tétrakis(diméthylamido)silane (**TDMAS**). La réactivité de ces molécules dans les systèmes photoamorceurs du Type II à base de benzophénone (**BP**), isopropylthioxanthone (**ITX**), camphorquinone (**CQ**) ou d'autres PA a été étudiée. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux d'un co-amorceur largement utilisé (l'éthyldiméthylaminobenzoate - **EDB**) [1,2]. La réactivité des radicaux silyles a aussi été caractérisée par photolyse laser éclair (**LFP**).

A. Composés utilisés : Photoamorceurs, Silanes (additifs/co-amorceurs) et monomères

Différents photoamorceurs de type II ont été sélectionnés, ils sont représentés dans le *Schéma 1* : 2-isopropylthioxanthone (**ITX**); benzil (**BZ**); camphorquinone (**CQ**); 3,3'-carbonylbis-(7-méthoxycoumarine) (**KC**); 1-[-(4-benzoyl phényl sulfonyl)phényl]-2-méthyl-2-(4-méthylphénylsulfonyl)propan-1-one (**BPSK**, Esacure 1001 chez Lamberti); 7-Diéthylamino-4-méthylcoumarine (**C1**) et l'Eosin-Y (**Eo**).

Les additifs/co-amorceurs sélectionnés sont des organosilanes (*Schéma 2*) : tris(triméthylsilyl)silane (**TTMSS**); tétraphényldisilane (**TPDS**); tétrakis(diméthylamido)silane (**TDMAS**). Ils sont utilisés avec la meilleure pureté disponible (Aldrich, TCI).

Les monomères acryliques suivants ont été choisis: triméthylolpropane triacrylate (**TMPTA**) et l'éthoxylé (4) pentaérythriol tétraacrylate (**EPT**) de Cray Valley, leur viscosité est de 70-100 cp et 150 cp, respectivement.

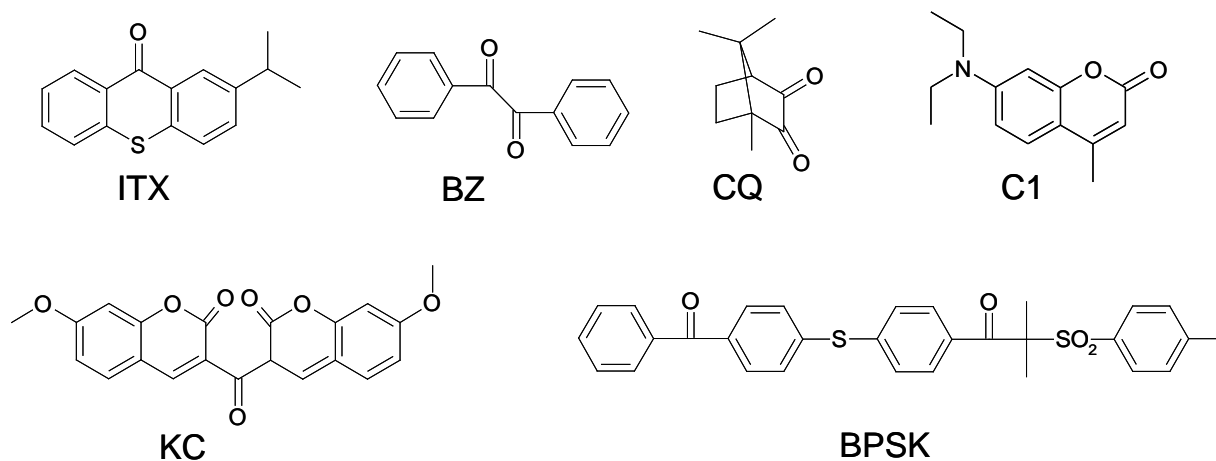


Schéma 1.

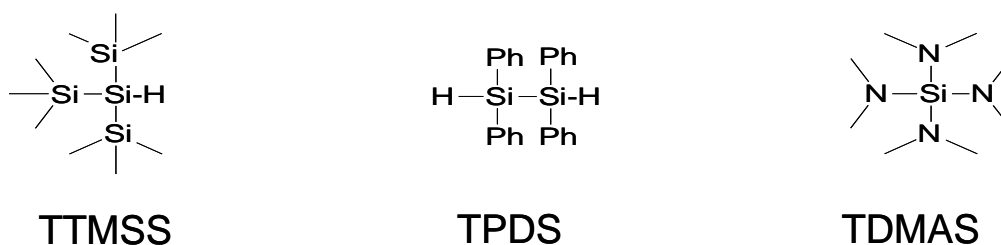


Schéma 2.

1. Efficacité pratique des silanes :

Les vitesses de polymérisation d'un monomère acrylique (TMPTA) pour les différentes combinaisons **PA/silane** et pour différentes conditions d'irradiation **sous air** sont reportées dans le **Tableau 1** (les conversions finales sont aussi données).

Tableau 1. Vitesses de polymérisation du TMPTA ($R_p/[M_0]*100$ in s^{-1}) en utilisant un système photoamorceur de type II (PA/ organosilane (1%/1%, w/w)); les conversions finales à $t = 120s$ sont indiquées entre parenthèses.

Photoamorceur	Additif	Conditions d'irradiations			
		Hg-Xe (UV)	Xe ($\lambda > 390$ nm)	405 nm	473 nm
ITX	-		0 (<5)	0 (<5)	
	TTMSS		0.9 (26)	0.5 (20)	
	TPDS		0 (<5)	0 (<5)	
BZ	-	0.2 (17)	0.07 (12)	np	
	TTMSS	3.3 (34)	0.8 (56)	0.4 (28)	
	TDMAS	36 (52)	2.7 (45)	0.2 (21)	
CQ	-				0.4 (7)
	TTMSS				12 (43)
	TDMAS				14 (44)
C1	-		np ^a		
	TTMSS		np ^a		
	TDMAS		0.3 (30)		
KC	-	np	np	np	
	TTMSS	0.5 (33)	0.3 (33)	0.3 (31)	
	TDMAS	13 (21)	6.7 (28)	0.4 (27)	
BPSK	-	13 (23)	np	np	
	TTMSS	20 (42)	np	np	
	TPDS	18 (31)	np	np	
	TDMAS	65 (57)	0.7 (27)	0.2 (24)	
Eo	-		np ^a	np ^a	
	TTMSS		0.4 (32)	0.3 (34)	
	TDMAS		0.4 (35)	0.3 (35)	

a: la polymérisation n'est pas observée par addition d'éthylidiméthylaminobenzoate (EDB) 3% w/w.

Les organosilanes étudiés (TTMSS, TPDS et TDMAS) peuvent également être utilisés comme co-amorceur dans les systèmes de Type II. En effet, leur capacité en tant que co-amorceur est liée au processus d'arrachement d'hydrogène Si-H pour TTMSS et TPDS (conduisant à la formation des radicaux silyles) ou à la réaction d'arrachement d'hydrogène α (C-H) pour le TDMAS (avec formation de radicaux aminoalkyles). De manière intéressante, il est constaté (**Tableau 1**) que les co-amorceurs, TTMSS et le TDMAS, sont meilleurs que la référence (éthylidiméthylaminobenzoate - EDB) dans ces conditions aérées de photopolymérisation. Ces résultats montrent que les organosilanes proposés sont des excellentes alternatives aux amines pour une réaction de photopolymérisation sous air [3]. Par exemple, en utilisant la CQ comme photoamorceur en combinaison avec un silane sous une irradiation diode laser (473 nm), les vitesses de polymérisation

sont nettement plus rapides par rapport au système CQ/EDB (**Figure 1**). Un système très intéressant se trouve pour BPSK/silane (**Tableau 1**) avec une augmentation élevée de la vitesse de polymérisation ($R_p/[M_0] = 0,13 \text{ s}^{-1}$ vs. $0,65 \text{ s}^{-1}$) et de la conversion finale (23% vs. 57 %) par ajout de TDMAS. L'utilisation de C1 (ou Eo)/EDB ne produit aucune polymérisation alors qu'une efficacité significative est observée avec Eo/TDMAS ou C1/TDMAS (**Tableau 1**). Une fois le radical amorceur créé, les réactions particulières associées à la chimie des organosilanes sous air se produisent comme dans les systèmes de type I (voir **page 27**). Ces résultats mettent en évidence le double rôle des organosilanes (co-amorceur et additif), ce qui peut être très utile pour les applications des systèmes de type II dans des conditions aérées.

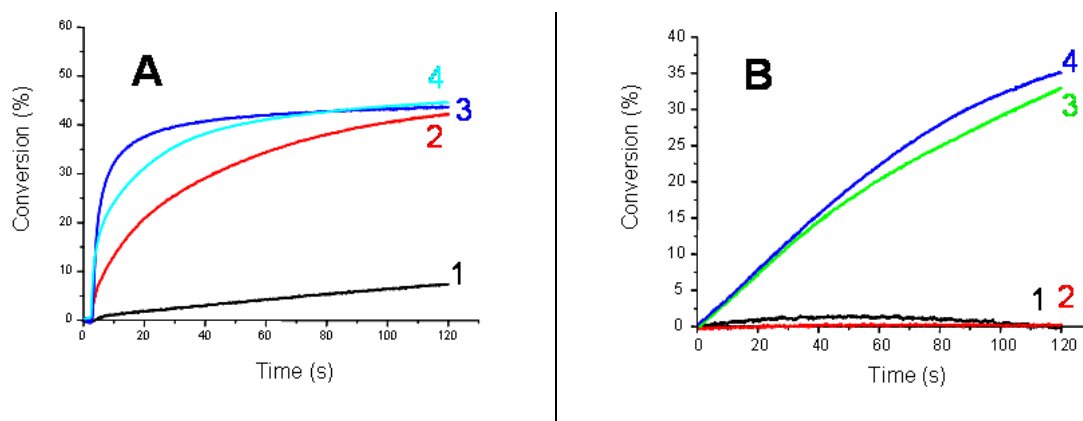


Figure 1. Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation sous air du TMPTA. (A) (1) CQ (3% w/w) ; (2) CQ/EDB (3%/3% w/w); (3) CQ/TTMSS (3%/3% w/w); (4) CQ/TDMAS (3%/3% w/w (diode laser à 473 nm), épaisseur de l'échantillon = 20 μm). (B) (1) Eo (0.05 % w/w); (2) Eo/EDB (0.05%/3% w/w); (3) Eo/TTMSS (0.05%/3% w/w); (4) Eo/TDMAS (0.05%/3% w/w (lampe Xe; $\lambda > 390 \text{ nm}$), épaisseur de l'échantillon = 20 μm).

2. Rôle du sel d'ionium dans les systèmes à trois composants (PA/organosilane/ Ph_2I^+) :

L'ajout du sel d'ionium (Ph_2I^+) sur les systèmes PA/organosilane a été étudié. Pour les systèmes de type I, aucune amélioration n'est à noter mais pour les systèmes de types II, il est remarquer que le Ph_2I^+ améliore de manière significative les cinétiques de polymérisation (**Figure 2**). Ceci peut être attribué à l'oxydation des radicaux cétyles générés (C^\bullet) à partir de l'interaction du radical cétyle/ Ph_2I^+ qui conduit à des radicaux aryles (**réaction 1**). Ces radicaux sont des excellentes structures amorceuses de polymérisation [4], une augmentation notable des taux de conversion est observée.



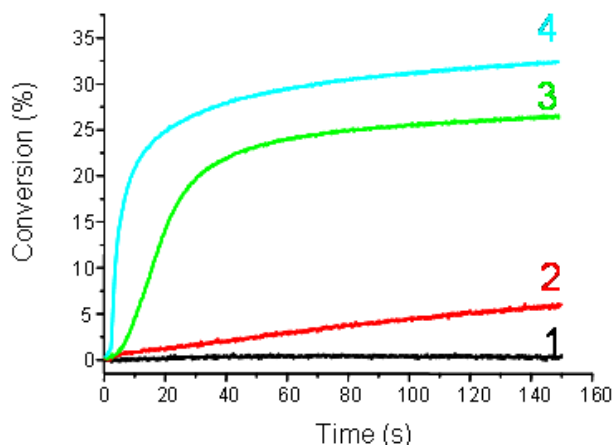


Figure 2. Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation sous air du TMPTA. ITX/additif: (1) ITX (1% w/w); (2) ITX/Ph₂I⁺ (1%/1% w/w); (3) ITX/TTMSS (1%/3% w/w); (4) ITX/TTMSS/Ph₂I⁺ (1%/3%/1% w/w) (lampe Xe; $\lambda > 390$ nm) épaisseur de l'échantillon = 20 μ m.

3. Conclusion :

Les exemples présentés dans cette partie résument la polyvalence de la chimie radicalaire des organosilanes pour surmonter l'inhibition par l'oxygène du processus de FRP dans les monomères de faible viscosité et ceci pour une faible intensité lumineuse. Ceci a été observé en utilisant des sources de lumière UV ou visible, des diodes laser... Le comportement spécifique de ces systèmes (PA Type II/organosilane) est basé sur l'efficacité de l'arrachement d'hydrogène ainsi que des réactions qui permettent de « recycler » les radicaux peroxydes (ROO[•]) formés sous air en nouveaux radicaux silyles amorçeurs (R₃Si[•]). Ces réactions étaient déjà observées pour les organosilanes utilisés comme additifs dans les systèmes de type I (voir *page 27*). Ces résultats montrent le double caractère co-amorceur et additif de ces composés. L'efficacité de ces radicaux silyles comme amorçeurs de polymérisation a pu être mise en évidence. Une bonne réactivité sous air a été notée.

B. Les poly(hydrosilanes) comme sources des radicaux silyles et utilisation comme amorçeurs de polymérisation

Dans des études précédentes, la photodégradation de polysilanes [R¹R²Si]_n (avec R = alkyle ou aryle) a révélé que les radicaux silyles sont facilement générés sous irradiation UV dans ces systèmes. Certains photoamorçeurs basés de ces structures ont été proposés en FRP [5] ou en FRPCP [6]. Cependant, les poly(hydrosilanes) [R(H)Si]_n (ci-après abrégés PHSs), n'ont pas été étudiés pour ces procédés de polymérisation. Par la présence de fonctions Si-H qui peuvent présenter de bonnes

propriétés donneuses d'hydrogène assurant ainsi la formation de radicaux silyles réactifs, ces polymères peuvent présenter une réactivité nouvelle et renforcée. Dans cette partie, les radicaux formés seront caractérisés grâce à différentes techniques expérimentales (photolyse laser éclair (**LFP**), Résonance Paramagnétique Electronique (**RPE**)). De même, ces techniques ont été utilisées pour une meilleure compréhension de l'efficacité de ces radicaux sous air. Les mécanismes associés à ces espèces ont pu être mis en évidence. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier **RT-FTIR**.

1. Composés étudiés :

Les poly(hydrosilanes) (**Schéma 3**) ont été préparés comme proposé dans [7]. Les analyses GPC révèlent des poids moléculaires moyens (M_w) de 2680, 3600 et 1950 g/mol, avec des indices de polydispersité environ 1,2 - 1,3 pour PHS-1, PHS-2 et PHS-3, respectivement. Le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) a été choisi comme monomère acrylique. Les photoamorçeurs principalement utilisés ont été la benzophénone (BP) et la camphorquinone (CQ). L'EDB est encore utilisé comme co-amorceur de référence.

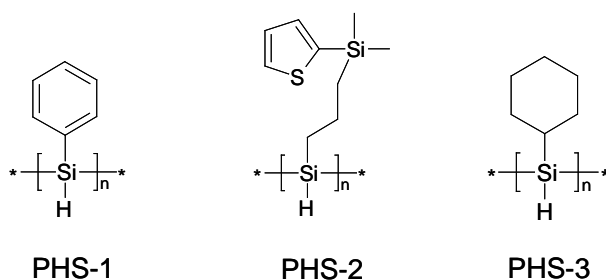


Schéma 3.

2. Formation et réactivité des radicaux silyles à partir des PHSs :

a. Le processus de coupure :

Ces PHSs (**Schéma 3**) sont caractérisés par une absorption $\lambda < 340$ nm due à la délocalisation des électrons σ sur le squelette de la chaîne Si-Si [7]. Les petites variations de l'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 300-340$ nm) dans ces polymères sont attribuées à l'effet des substituants sur le silicium. Les coefficients d'absorption sont 2900 et 720 $M^{-1}cm^{-1}$ à 340 nm pour PHS-1 et PHS-3, respectivement.

Dans cette étude, la formation de radicaux silyles à partir des PHSs sous excitation UV ($\lambda > 300$ nm) a été observée par RPE-Spin Trapping (pour PHS-1: $a_N = 14.7$ G; $a_H = 6.9$ G et pour PHS-2: $a_N = 14.9$ G; $a_H = 7.7$ G). Ces constantes de couplage hyperfin (hfc) sont en accord avec les données

connues des radicaux silyles [8]. La formation de silylène ($R_1R_2Si^{**}$) est également potentiellement mise en évidence par photolyse laser éclair. L'observation de la bande à 450 nm pour PHS-1 (*Figure 3*) est similaire à celle observée précédemment pour les polysilanes ($[R^1R^2Si]_n$) et déjà attribuée à cette espèce [9-10]. Une caractérisation plus complète de la réactivité des silylènes est donnée dans [10]. Une évaluation des rendements quantiques en radicaux silyles ou en silylènes peut difficilement être faite puisque les coefficients d'absorption respectifs de ces espèces sont inconnus. En outre, les radicaux silyles sont caractérisés par une absorption pour $\lambda < 380$ nm. Sur la base de ces études, on peut supposer que les poly(hydrosilanes) présentent une réactivité photochimique tout à fait similaire à celle du poly(dialkyl/alkyl-arylsilanes) avec formation de radicaux silyles et de silylènes.

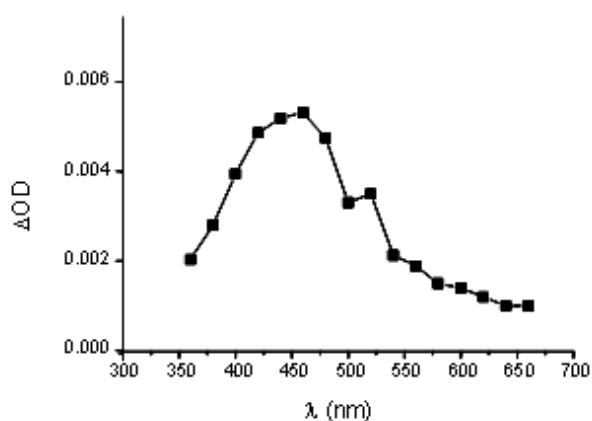


Figure 3. Spectre d'absorption transitoire à $t = 0$, après excitation laser à 355 nm de PHS-1, dans le tert-butylbenzène.

Par analogie avec les études précédentes des polysilanes $[R^1R^2Si]_n$ [9-10], un mécanisme proposé pour la formation de radicaux silyles et silylènes au cours de la photodégradation de poly(hydrosilanes) est reporté dans le *Schéma 4* [9].

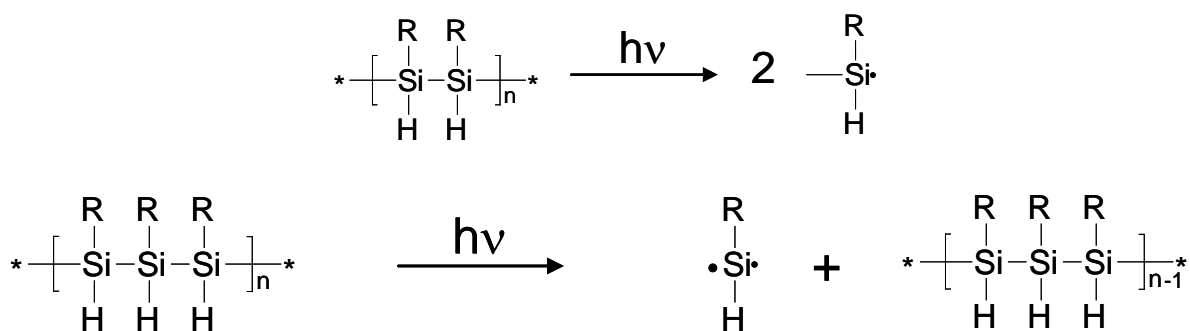


Schéma 4.

b. Les PHSs comme donneurs d'hydrogène :

En plus de la coupure des liaisons Si-Si, les groupes Si-H dans les PHSs sont également intéressants pour l'utilisation de ces polymères comme co-amorceurs. Les radicaux silyles sont générés par un processus d'arrachement d'hydrogène entre les PHSs et un état triplet du cétoné (camphorquinone ou benzophénone) (*réaction 2*). Une telle propriété n'est évidemment pas attendue dans les polysilanes $[R^1R^2Si]_n$ ce qui représente une nouvelle fonctionnalité pour la famille des poly(hydrosilanes) étudié ici. Ce processus est mis en évidence par photolyse laser éclair (*Figure 4*) par la désactivation de 3BP par différents PHSs : on a alors formation d'une espèce à longue durée de vie (présentant un maximum d'absorption à 545 nm) qui peut être attribuée au radical cétyle de BP (BPH•). Ce travail met en avant de manière claire le processus d'arrachement d'hydrogène.

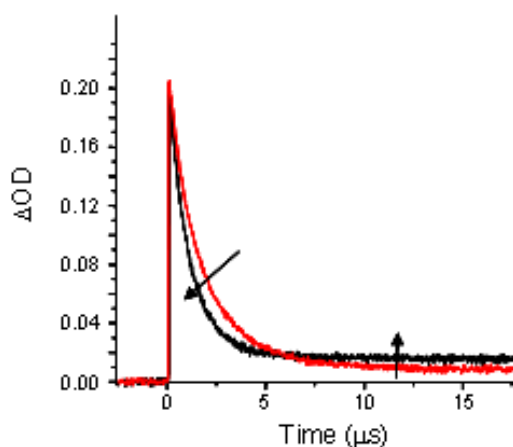


Figure 4. Transitoire observé à 525 nm par LFP dans le tert-butylbenzène pour l'état triplet de la benzophénone par addition de PHS-2.

Des constantes de vitesse d'interaction élevées pour les arrachements d'hydrogène sont observées : $1.8 \cdot 10^9$, $1.9 \cdot 10^9$ et $6.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour PHS-1, PHS-2 et PHS-3, respectivement. En tenant compte du nombre de groupements Si-H (environ 27, 17, 17 pour PHS-1, PHS-2 et PHS-3, respectivement), les constantes de vitesse rapportées pour un groupe Si-H sont $6.7 \cdot 10^7$; $1.1 \cdot 10^8$; $3.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour PHS-1, PHS-2 et PHS-3, respectivement.



Les propriétés donneurs d'hydrogène de PHSs sont également bien mises en évidence par leur interaction avec $t\text{-BuO}^\bullet$ (*Figure 5*).

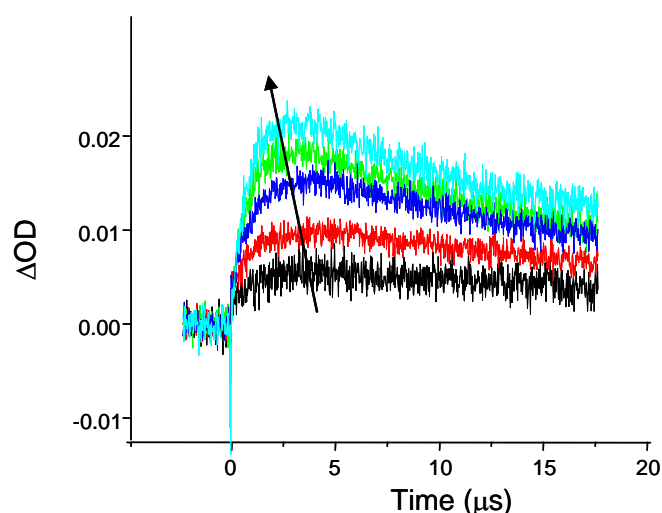
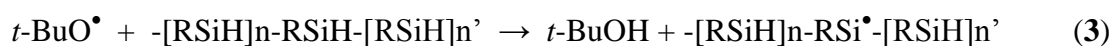


Figure 5. Transitoires observés à 350 nm dans le di-tert-butylperoxide/tert-butylbenzène (50%/50%) par LFP pour l'interaction de $t\text{BuO}^\bullet$ avec PHS-2. L'espèce observée correspond aux radicaux silyles (voir texte).

Comme $t\text{-BuO}^\bullet$ (généralisé par photolyse de $t\text{-BuOOBu-t}$) n'absorbe pas pour $\lambda > 300$ nm, le temps de montée du transitoire observé à 350 nm peut être attribué aux radicaux silyles générés par une réaction d'arrachement d'hydrogène (*réaction 3*).



Les radicaux silyles présentent une bande d'absorption pour $\lambda < 380$ nm et sont très sensibles à l'oxygène ($k \sim 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Pour le $t\text{-BuO}^\bullet/\text{PHS-2}$, la constante de vitesse d'arrachement d'hydrogène pour un groupement de Si-H est de $7.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**Figure 5**). La formation de radicaux silyles associés aux PHSs a déjà été signalée [9g, 11] et le processus d'arrachement d'hydrogène avait été souligné par RPE. Ces constantes de vitesse élevées trouvées à la fois pour $^3\text{BP}/\text{PHS}$ et $t\text{-BuO}^\bullet/\text{PHS}$ montrent le caractère labile des liaisons Si-H dans les PHSs. Des constantes de vitesse similaires ont été trouvées pour le tris(triméthylsilyl)silane qui présente lui aussi de très bonnes propriétés de donneur d'hydrogène [9g, 12,13].

3. Efficacité de polymérisation des PHSs :

Les vitesses de polymérisation du TMPTA ainsi que les conversions finales (à $t = 120$ s d'irradiation) pour les poly(hydrosilanes) ou des combinaisons benzophénone/poly(hydrosilanes) comme systèmes photoamorceurs sont rassemblées dans le **Tableau 2**. Quelques exemples typiques de cinétiques de photopolymérisation sont aussi reportés dans la **Figure 6**.

Tableau 2. Vitesses de polymérisation du TMPTA pour différents systèmes photoamorceurs (1% w/w) ou (1%/1% w/w) (voir texte ou figure); les conversions finales à $t = 120s$ sont indiquées entre parenthèses.

Systèmes photoamorceurs	En laminé	Sous air
	$R_p/[M_0]*100$ (s^{-1})	$R_p/[M_0]*100$ (s^{-1})
PHS-1	32.2 (48)	np
PHS-3	0.8 (36)	np
BP/EDB	15.5 (60)	0.4 (12)
BP/PHS-1	33.3 (65)	15.9 (26)
BP/PHS-2	6 (55)	<0.08
BP/PHS-3	5.8 (55)	0.05 (6)

np: pas de polymérisation observée.

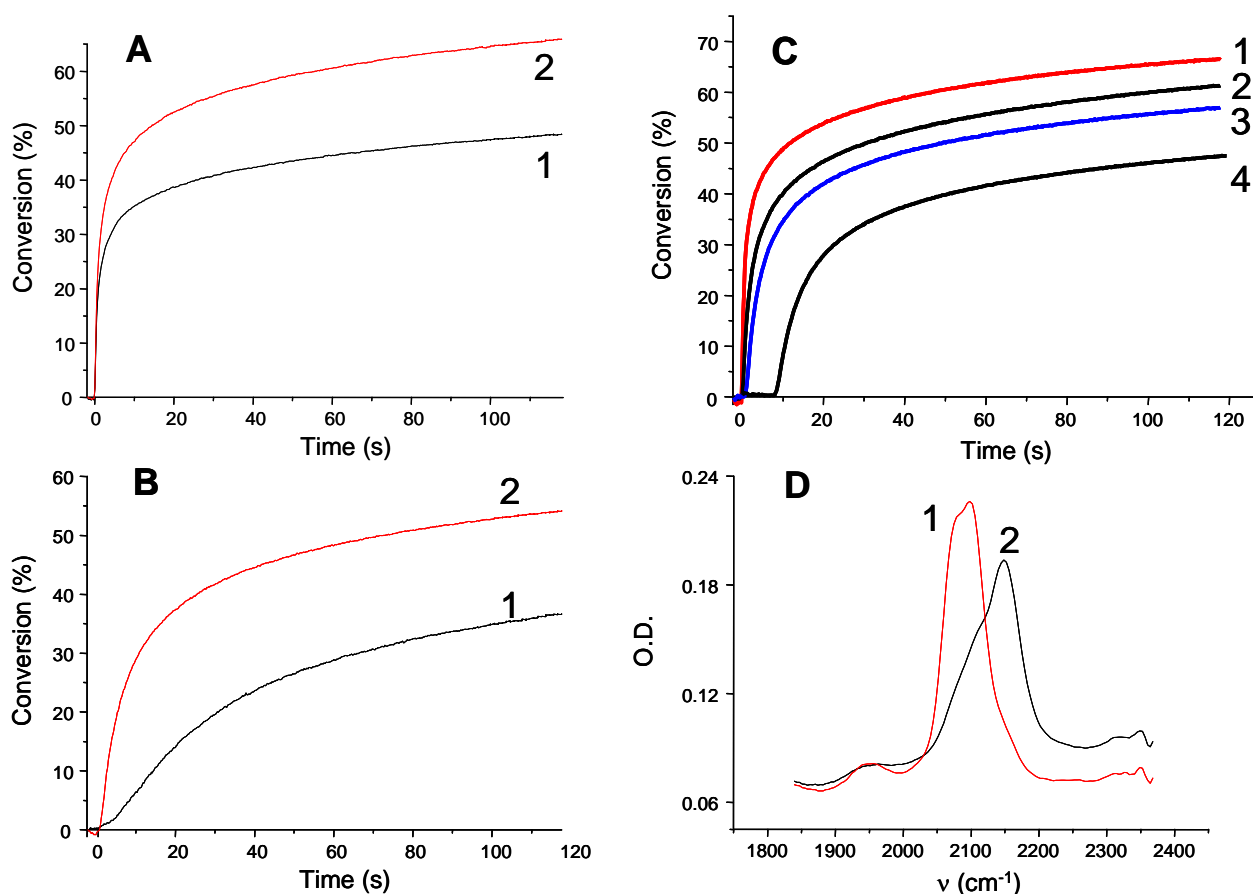


Figure 6. Conversions en fonction du temps pour la photopolymérisation en laminé du TMPTA pour différents systèmes. (A) PHS-1 (1% w/w): (1); BP/PHS-1 (1%/1% w/w): (2). (B) PHS-3 (1% w/w): (1); BP/PHS-3 (1%/1% w/w): (2). (C) BP/PHS-1 (1%/1% w/w): (1); BP / EDB (1%/1% w/w): (2); BP/PHS-2 (1%/1% w/w): (3); BP (1% w/w): (4). $I_0 = 44 \text{ mW.cm}^{-2}$ (lampe Hg-Xe). (D) spectres IR pour la photopolymérisation sous air du TMPTA pour le PHS-3 (5% w/w): (1) $t = 0$ s, (2) $t = 120$ s.

Il peut être remarqué que les PHSs peuvent agir en tant que photoamorceurs type I bien que les vitesses de polymérisation et les conversions finales restent assez faibles (sauf pour PHS-1 : **Figure 6A** - courbe 1). Le comportement particulier de PHS-1 peut être attribué à ses meilleures propriétés d'absorption de lumière (voir ci-dessus les coefficients d'absorption). L'aspect photoamorceur de type I des PHSs est aussi en accord avec la formation des radicaux silyles sous irradiation lumineuse (voir ci-dessus). En effet, ces radicaux sont très réactifs et sont caractérisés par des constantes de vitesse très élevées pour l'addition sur les monomères [9g, 12].

De manière intéressante, une forte efficacité de systèmes photoamorceurs est trouvée pour les combinaisons benzophénone (BP)/PHS par rapport à PHS (**Figure 6B** courbe 2 vs. courbe 1; voir aussi le **tableau 2**). D'une manière remarquable, les systèmes benzophénone/PHS présentent des propriétés similaires à celle de benzophénone/éthylidiméthylaminobenzoate (EDB) (**Figure 6C** - la courbe 1 vs. 2), EDB est actuellement considéré comme un co-amorceur de référence pour la polymérisation [1-2,14]. Ces résultats montrent que les PHSs agissent comme des co-amorceurs très efficaces.

D'une manière remarquable, dans les expériences de polymérisation sous air, benzophénone (BP)/PHS-1 est un meilleur système photoamorceur que benzophénone (BP)/EDB (**Tableau 2**). Les différences de résultats trouvés pour PHS-1 et PHS-3 sont attribuées à des rendements quantiques en radicaux silyles ainsi qu'à la réactivité des macroradicaux silyles générés qui peuvent être affectés par le substituant R dans $[R(H)Si]_n$. Ces nouveaux systèmes présentent des performances de photoamorceur assez similaires à celles trouvées précédemment pour le tris(triméthylsilyl)silane [8c].

Pendant le processus de polymérisation sous air, la bande Si-H diminue et passe de 2097 cm^{-1} à 2150 cm^{-1} (**Figure 6D**). Ceci est lié à la réorganisation des radicaux silylperoxydes (**réaction 5**) formés par addition des silyles sur O_2 (**réaction 4**). Un tel processus a déjà été observé pour le tris(triméthylsilyl)silylperoxyde [9g]. Un processus d'arrachement d'hydrogène (**réaction 6**) entre le radical silyle oxygéné ($R-Si^{\bullet}(OR)_2$) et une fonction Si-H de la chaîne PHS conduit à la formation d'une liaison Si-H caractérisée par $\nu \sim 2150\text{ cm}^{-1}$: formation de Si-H de fonction siloxane. En effet, pour les polyméthyl-hydrosiloxanes, $\nu(Si-H)$ est plus élevée (2165 cm^{-1}) que pour ces poly(hydrosilanes) (PHS-3 : 2097 cm^{-1}) en accord avec la formation d'une liaison de Si-H d'énergie plus élevée.





Les poly(hydrosilanes) jouent aussi un rôle d'additif comme dans les photoamorceurs de type I ce qui conduit à de meilleures cinétiques de polymérisation à l'air [15]. Ceci est lié à la capacité des silanes à transformer de manière efficace les radicaux peroxydes (*réaction 7*) en radicaux silyles réactifs (*réaction 8*) (cela a été vu *page 27*).



4. Conclusion :

Les exemples présentés dans cette partie soulignent l'intérêt des poly(hydrosilanes) en tant que co-amorceurs en FRP. Le point clé est la présence des radicaux silyles. D'une manière intéressante, un grand effet additif pour les polymérisations à l'air est aussi observé. Le comportement spécifique des PHSs sous air est basé sur l'efficacité de la réaction d'arrachement d'hydrogène qui permet une conversion rapide des radicaux peroxydes en nouveaux radicaux silyles amorceurs. Ce développement de nouveaux PHSs pour des propriétés spécifiques est en cours. L'effet du substituant sur le Si sera examiné plus en détails.

C. Nouveaux systèmes photoamorceurs de type II : Combinaison de complexes de métaux de transition avec des silanes

Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs de type II pour la photopolymérisation radicalaire (FRP) reste important [1-2,14c-f,16-17]. Il était connu dans la littérature que le radical $\text{C}_p\text{W}^\bullet(\text{CO})_3$ était capable de décomposer les hydroperoxydes avec formation des radicaux alkoxydes [18]. Nous avons donc décidé d'accorder une attention particulière à une famille de complexes de métaux de transition dont l'utilisation sera combinée aux silanes. L'efficacité de la combinaison métal (M)/silane pour amorcer la polymérisation de monomères acryliques, sous air et/ou sous irradiation visible, sera évaluée. Les processus chimiques rencontrés pour les interactions métal/silane seront étudiés par photolyse laser éclair (LFP) et par RPE Spin Trapping (RPE-ST). L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (RT-FTIR). Il est important de noter que les

complexes étudiés dans cette partie n'ont jamais été utilisés dans le domaine de la photopolymérisation (en dehors de l'ArCrCO₃).

1. Composés étudiés :

Les composés étudiés sont représentés dans le *Schéma 5*. Benzène-tricarbonylchromium(0) (ArCr(CO)₃); Nonacarbonyle de fer (Fe₂(CO)₉); Cyclopentadiénylmolybdenum tricarbonyle dimère (Cp₂Mo₂(CO)₆); Bis(cyclopentadiénylruthenium dicarbonyle) (Cp₂Ru₂(CO)₄), Dimanganèse (0) décacarbonyle (Mn₂(CO)₁₀); Décacarbonyle dirhénium (Re₂(CO)₁₀), Cyclopentadiényle fer(II) dimère dicarbonyle (Cp₂Fe₂(CO)₄), Tris-(triméthylsilyl)silane (TTMSS). Ils sont utilisés avec la meilleure pureté disponible (Aldrich).

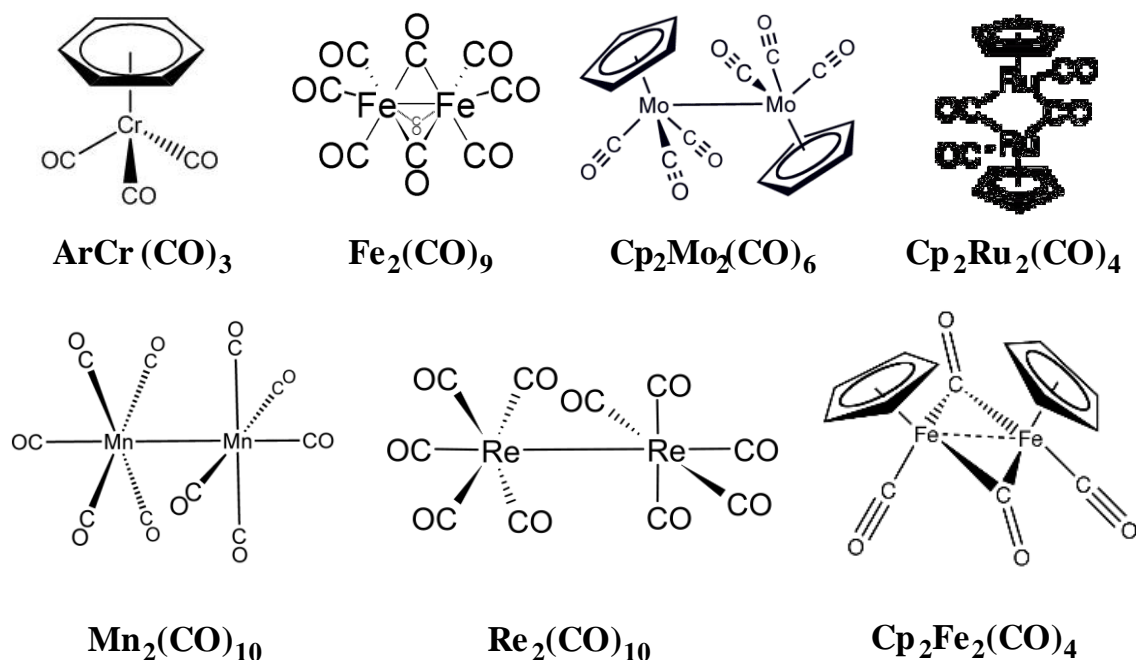


Schéma 5.

2. Réactivité en tant que photoamorceurs :

Comme précédemment, les photoamorceurs ont été dissous dans un milieu polymérisable (TMPTA) de faible viscosité (~ 100 cP). Les propriétés d'absorption de ces composés étudiés sont représentées dans la *Figure 7*.

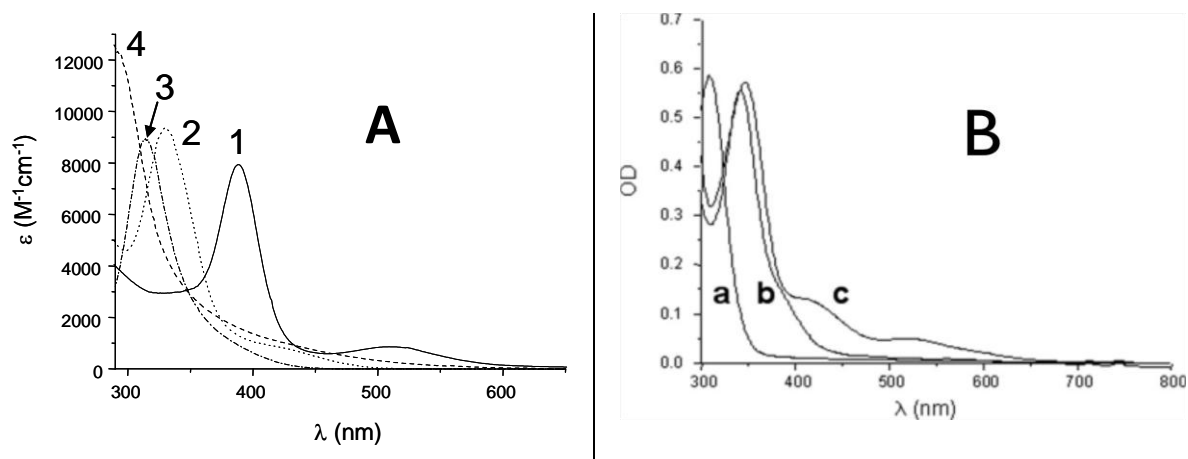


Figure 7. (A) Spectres d'absorption UV-visible de (1) $Cp_2Mo_2(CO)_6$; (2) $Cp_2Ru_2(CO)_4$; (3) $ArCr(CO)_3$; (4) $Fe_2(CO)_9$ dans l'acétonitrile et (B) (a) $Re_2(CO)_{10}$; (b) $Mn_2(CO)_{10}$; (c) $Cp_2Fe_2(CO)_4$ dans le tert-butylbenzène.

Sous irradiation lumineuse monochromatique (diode laser 473nm) en laminé, l'efficacité relative de ces systèmes $M/CumOOH$, $M/TTMSS$ et $M/TTMSS/CumOOH$ (**Figure 8**) comme amorceurs de polymérisation a été comparée. Le rôle attendu de l'hydroperoxyde de cumène ($CumOOH$) est démontré. $CumOOH$ améliore l'efficacité du système amorceur de polymérisation et $M/TTMSS/CumOOH$ apparaît comme le plus efficace. En particulier, ces systèmes sont meilleurs que le couple $ArCr(CO)_3$ /halogénure d'alkyle proposé dans la littérature [17a,19-20]. Le temps d'inhibition est faible et la consommation Si-H quasi complète. En outre, $M/CumOOH$ peut aussi se comporter comme un PA de type II avec une capacité d'amorçage de polymérisation assez bonne.

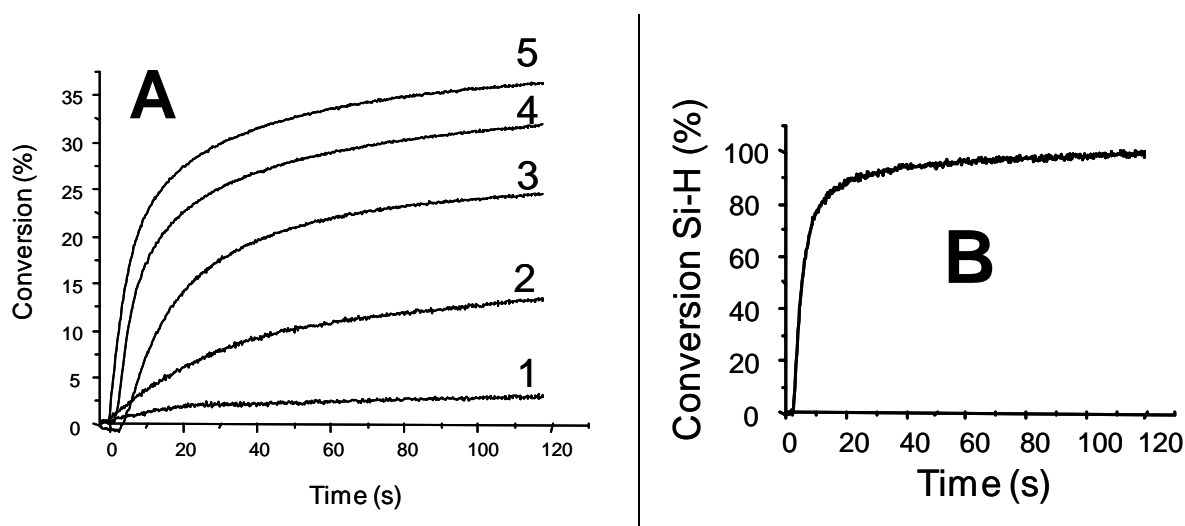


Figure 8. (A) Cinétiques de photopolymérisation en laminé du TMPTA pour une irradiation avec une diode laser (473 nm) en présence de (1) $Cp_2Mo_2(CO)_6$ (1 % w/w); (2) $Cp_2Mo_2(CO)_6/TTMSS$ (1 %/3% w/w); (3) $Cp_2Mo_2(CO)_6/CumOOH$ (1%/3% w/w); (4) $Cp_2Mo_2(CO)_6/CCl_4$ (1%/3% w/w) et (5) $Cp_2Mo_2(CO)_6/CumOOH/TTMSS$ (1%/3%/3% w/w). (B): Conversion Si-H pour (5).

L'utilisation du **M** seul ne conduit pas à une photopolymérisation sous air du TMPTA (à l'exception de $\text{ArCr}(\text{CO})_3$) : conversion d'environ 5% à $t = 120$ s sous irradiation avec une lampe Hg-Xe, voir **Figure 9** [3b]. Pour tous les systèmes étudiés, l'ajout de TTMSS améliore l'efficacité de polymérisation (**Figure 9**) [3b,8b], les vitesses de polymérisation ne sont cependant pas très élevées. La conversion finale reste assez faible par rapport à des systèmes photoamorceurs classiques de type I. Une consommation élevée Si-H est observée lors de la polymérisation (**Figure 9**) confirmant un processus d'arrachement d'hydrogène.

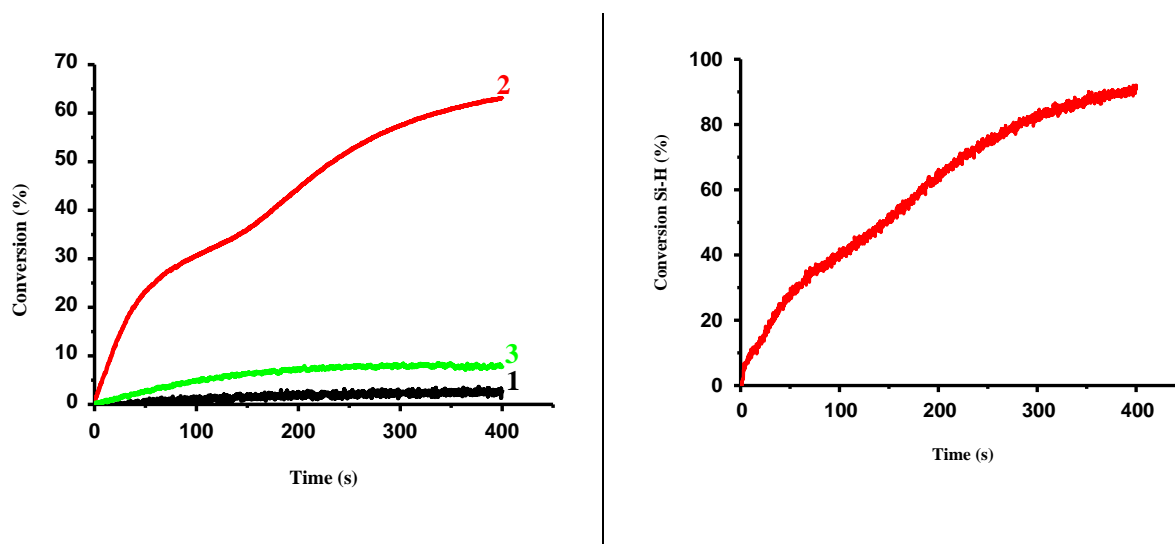


Figure 9. Cinétiques de photopolymérisation sous air du TMPTA sous irradiation avec la lampe Hg-Xe en présence de (1) $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ (1 % w/w); (2) $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6/\text{TTMSS}$ (1 %/3% w/w) et (3) $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6/\text{CCl}_4$ (1 %/3% w/w). A droite : Conversion Si-H pour (2).

Ces résultats démontrent que le TTMSS est un meilleur additif pour ces métaux que les halogénures d'alkyle précédemment utilisés. Le rôle de l'hydroperoxyde est également démontré sous air (**Figure 10**) : l'ajout de CumOOH à **M**/TTMSS améliore nettement l'efficacité de polymérisation pour une irradiation avec lampe Hg-Xe ce qui confirme que la décomposition des hydroperoxydes participe probablement au mécanisme d'amorçage.

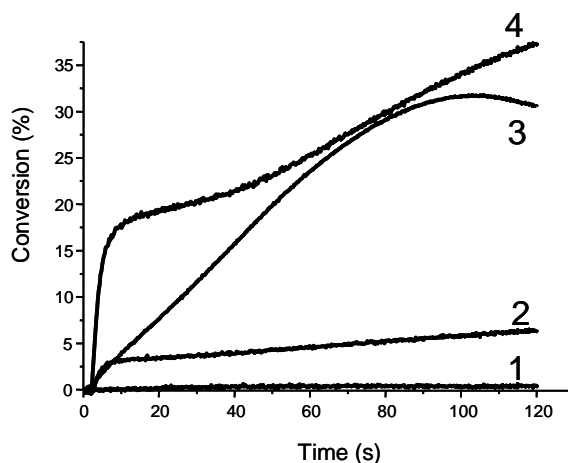
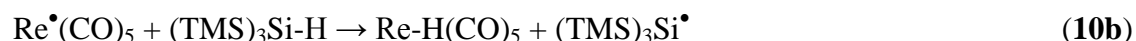
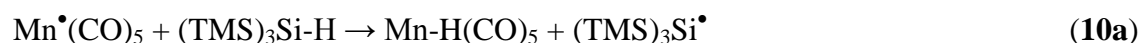


Figure 10. Cinétiques de photopolymérisation sous air du TMPTA en présence de (1) $Cp_2Mo_2(CO)_6$ (1 % w/w); (2) $Cp_2Mo_2(CO)_6/CumOOH$ (1 %/3% w/w); (3) $Cp_2Mo_2(CO)_6/TTMSS$ (1%/3% w/w); (4) $Cp_2Mo_2(CO)_6/CumOOH/TTMSS$ (1%/3%/3% w/w). Irradiation lumineuse avec lampe Hg-Xe ($\lambda > 310$ nm).

3. Radicaux observés par RPE-Spin Trapping :

Quand les différents complexes métalliques sont irradiés en présence de PBN, aucun adduit de spin n'est observé. Après l'ajout de TTMSS, le radical tris(triméthylsilyl)silyle est facilement détectable (**Figure 11**) : les constantes de couplage hyperfin de ces adduits PBN ($a_N = 15,3$; $a_H = 5,4$ G) sont en accord avec les valeurs déjà reportées [21-22]. Les nouveaux systèmes proposés M/TTMSS devraient être très intéressants pour l'amorçage de polymérisations radicalaires ou cationiques. En effet, les radicaux silyles formés en (**réaction 9**) s'additionnent de manière efficaces sur les acrylates ($2.2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le méthylacrylate) et ils sont facilement oxydés par les sels d'iodonium ($2.6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [9g,12,23]. Les silyliums formés amorcent alors une polymérisation cationique. Ce résultat démontre que la réaction de transfert d'hydrogène se produit entre les radicaux métalliques et le TTMSS (**réaction 10**) [3b].



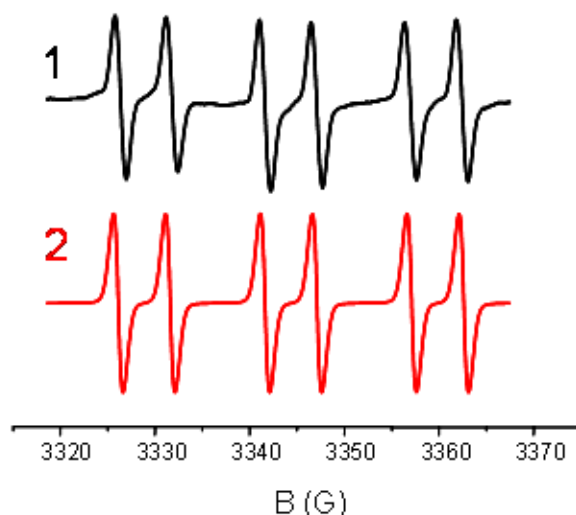


Figure 11. Spectre de RPE Spin Trapping pour les radicaux générés par le système $\text{ArCr}(\text{CO})_3/\text{TTMSS}$ après irradiation avec une lampe xénon (PBN 0.05 M). (1) spectre expérimental ; (2) spectre simulé.

4. Processus dans les états excités :

4.1. $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$, $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$: coupure de la liaison métal-métal

En accord avec des études précédentes [24-25], l'excitation laser de $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ et $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ à 355 nm conduit à un blanchiment (**Figure 12**) après irradiation laser (les constantes de vitesse de dissociation $k_{\text{diss}} > 10^8 \text{ s}^{-1}$). La reformation de la molécule de départ est associée à la recombinaison des radicaux formés après le processus de coupure de la liaison métal-métal (**réaction II**) [25]. Les radicaux ne peuvent pas être observés directement, mais leur réactivité est facilement sondée: en l'absence de toute réaction, une reformation quantitative du réactif (retour à l'absorption initiale) est trouvée (**Figure 12A**) ; en présence de quencheur pour les radicaux, le retour est fortement réduit et la vitesse à laquelle le radical métallique disparaît est accélérée donnant ainsi accès à la constante de vitesse de réaction radical/additif (**Figure 12 et Tableau 3**).

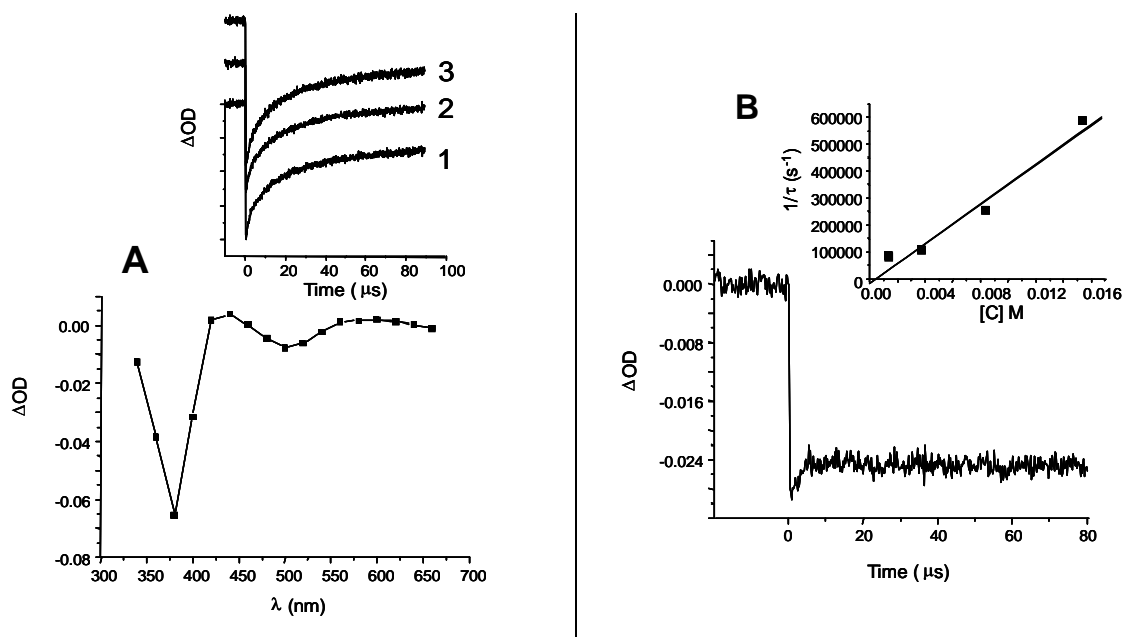


Figure 12. (A) Spectre d'absorption transitoire ($t = 1 \mu\text{s}$), après l'excitation laser de $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$. Insert: cinétiques à 360 nm pour différentes concentrations en TTMSS (1): 0 M, (2): 0,075 M; (3): 0,15 M dans l'acétonitrile. (B) cinétique à 360 nm pour [acide 3-chloroperbenzoïque] = 0,015 M dans l'acétonitrile. Insert: relation de Stern-Volmer pour l'interaction de $\text{CpMo}^*(\text{CO})_3$ /acide 3-chloroperbenzoïque.

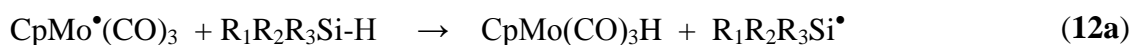
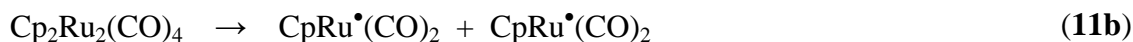
Tableau 3. Réactivité des radicaux métalliques sur O_2 , méthylacrylate (MA), tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS), hydroperoxyde de cumène (CumOOH): constantes de vitesse d'interaction k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) dans le tert-butylbenzène.

	O_2 k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	MA k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	TTMSS k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	CumOOH k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
$\text{CpMo}^*(\text{CO})_3$	$3.2 \cdot 10^9$	$<10^5$ ^a	$< 2 \cdot 10^5$ ^a	$2.2 \cdot 10^6$; $1.5 \cdot 10^6$ ^a ($3.7 \cdot 10^7$) ^b
$\text{CpRu}^*(\text{CO})_2$		$<10^5$	$< 2 \cdot 10^5$	

a: dans l'acétonitrile.

b: pour l'acide 3-chloroperbenzoïque.

Les radicaux métalliques étudiés ne présentent pas une constante de vitesse d'addition élevée sur le méthylacrylate (MA) mais réagissent efficacement sur l'oxygène (constante de vitesse proche de la limite de diffusion $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Ces structures présentent (réaction 12) une interaction relativement faible avec TTMSS ($k < 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) comme cela a été noté pour d'autres interactions radical centré sur des métaux/silane [3b,22].



Pour les composés $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$, après irradiation laser, des transitoires à longue durée de vie sont observées (échelle de temps 10-100 μs). Leurs absorptions sont réparties sur toute la gamme du visible (**Figure 13**). Ils sont attribués aux radicaux centrés sur les métaux générés par le processus de coupure de la liaison métal-métal (**réaction 13**).

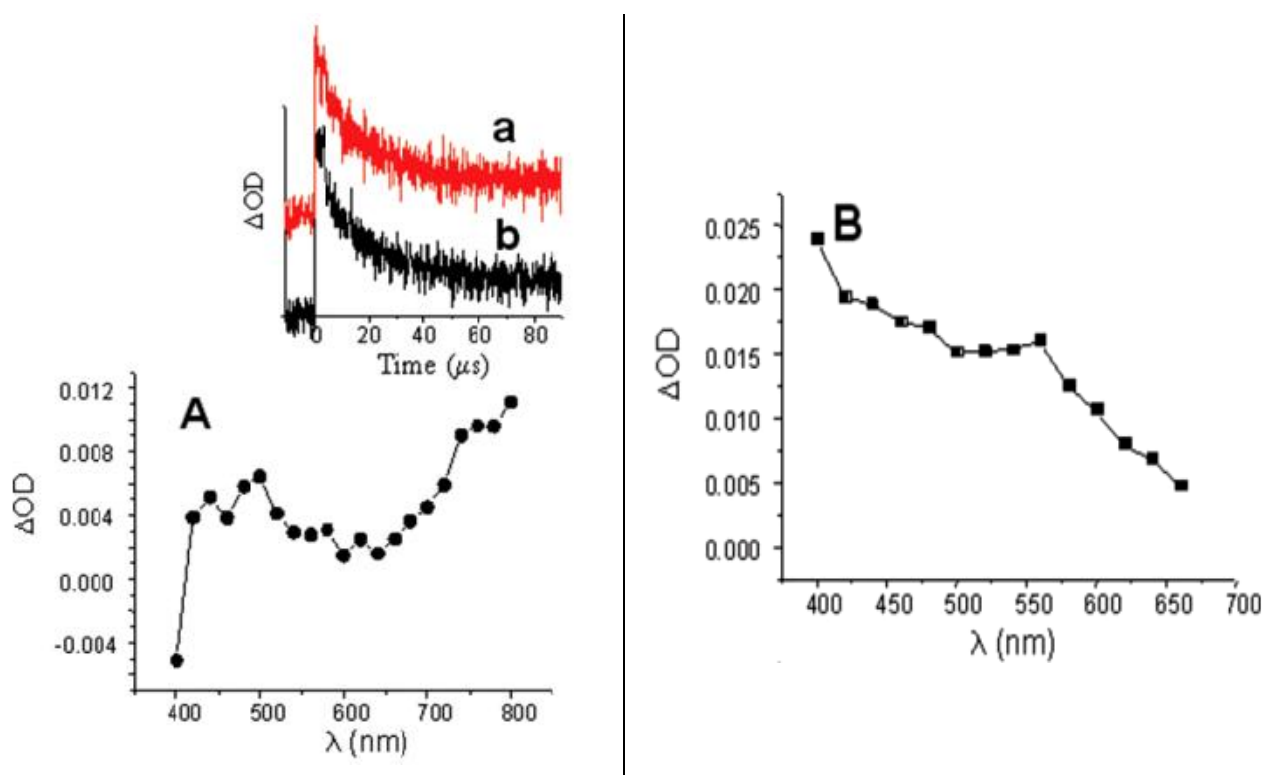


Figure 13. Spectres d'absorption transitoire ($t = 1\mu\text{s}$) après excitation laser à 355 nm de : (A) $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$. (B) $\text{Re}_2\text{CO}_{10}$ (sous argon, dans le *tert*-butylbenzène). Insert : cinétiques associées à $\text{Mn}^\bullet(\text{CO})_5$ à 800 nm pour deux concentrations différentes de TTMSS (a): 0 M et (b): 0,15 M (*tert*-butylbenzène).

Les maxima d'absorption sont observés à 800, 550 et 500 nm pour $\text{Mn}^\bullet(\text{CO})_5$, $\text{Re}^\bullet(\text{CO})_5$ et $\text{CpFe}^\bullet(\text{CO})_2$. Dans le cas de $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$, une perte de CO peut aussi se produire comme voie concurrentielle à l'homolyse de la liaison Fe-Fe [26].



L'observation directe de ces transitoires permet d'accéder directement à leur réactivité. Dans le **Tableau 4**, on peut noter que la constante de vitesse d'addition sur le méthylacrylate (**MA**) est faible ($< 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Ceci est en accord avec la faible efficacité de ces composés dans l'amorçage de la polymérisation radicalaire (voir avant).

Tableau 4. Réactivité des radicaux centrés sur des métaux sur O_2 , méthylacrylate (**MA**), et le tris(triméthylsilyl)silane (**TTMSS**) (dans le tert-butylbenzène).

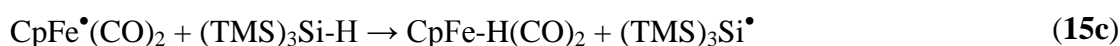
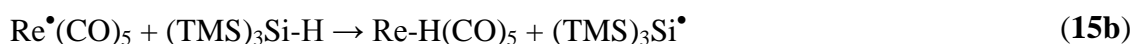
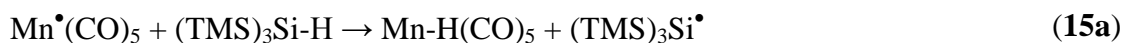
	O₂	MA	TTMSS
	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Mn[•](CO)₅	$2.7 \cdot 10^9$	$<10^5$	$< 2 \cdot 10^5$
Re[•](CO)₅	$4.1 \cdot 10^9$	$<10^5$	$< 7 \cdot 10^5$
CpFe[•](CO)₂	n.d.	$<10^5$	$< 2 \cdot 10^5$

n.d. non déterminé

Une forte réactivité sur l'oxygène est trouvée comme précédemment pour les dérivés de Ru et Mo. La formation des radicaux peroxy correspondants est en accord avec la forte inhibition par l'oxygène observée en polymérisation radicalaire (**réaction 14**).

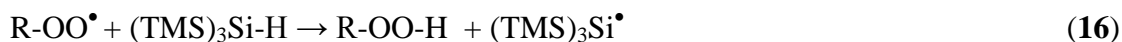


Les expériences réalisées mettent aussi en évidence des constantes de vitesse d'interaction assez faibles (**réaction 15**) : $<7 \cdot 10^5$; $<2 \cdot 10^5$ et $<2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour $\text{Re}^{\bullet}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}^{\bullet}(\text{CO})_5$ et $\text{CpFe}^{\bullet}(\text{CO})_2$ [**3b**]. Ces données sont en accord avec les constantes de vitesse mesurées antérieurement par RPE pour ces radicaux avec le triéthylsilane ($5 \cdot 10^5$; $3 \cdot 10^4$; $7.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour $\text{Re}^{\bullet}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}^{\bullet}(\text{CO})_5$ et $\text{CpFe}^{\bullet}(\text{CO})_2$, respectivement) [**22a**].



Les **réactions 14 et 15** peuvent être en compétition dans nos systèmes amorceurs mais pour les deux réactions, des silyles seront finalement créés [**27**]. En effet, les radicaux peroxy formés lors de (**réaction 14**) ou lors de la polymérisation par addition d'un radical propageant sur O_2

réagiront sur le TTMSS (comme cela a été montré dans d'autres systèmes étudiés [8c,28]) pour générer un radical silyle selon la *réaction 16* (R représente alors le radical centré sur le métal ou un radical propageant).

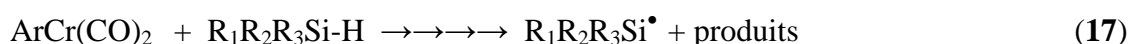


En polymérisation radicalaire, les *réactions 15 et 16* sont très utiles car les radicaux silyles alors formés sont de bonnes structures d'amorçage [8c]. La capacité des radicaux silyles pour surmonter l'inhibition par l'oxygène a été discutée récemment et est maintenant bien documentée [8c,28].

En résumé, il semble que la conversion des radicaux métalliques (*réaction 15*) mais aussi des radicaux peroxydes (*réaction 16*) en nouveaux radicaux silyles soit cruciale pour un système de polymérisation efficace.

4.2. $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: la perte du CO

Après excitation laser, un blanchiment est observé pour $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ à 330 nm. Des absorptions faibles correspondant à $\text{ArCr}(\text{CO})_2$ sont notées à environ 280 nm et 400 nm [29]. L'interaction $\text{ArCr}(\text{CO})_2/\text{TTMSS}$ est faible (constante de vitesse $< 3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) mais un radical tris(triméthylsilyl)silyle est formé (mis en évidence par RPE) : cela se produit sans doute par une série des réactions complexes (comme proposé dans $\text{ArCr}(\text{CO})_3/\text{CCl}_4$ [17a,19-20,29]) (*réaction 17*).



La perte d'un CO sous irradiation est également prévue dans $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Cela avait déjà été montré lors de la photolyse UV/visible à basse température avec la formation de $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ [30]. Sur la base de ces travaux antérieurs [30], le faible transitoire observé à $\lambda < 350 \text{ nm}$ dans nos expériences peut probablement être à $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$. Ce transitoire n'est pas affecté par TTMSS ($k < 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Cependant, là encore, le radical tris(triméthylsilyl)silyle est clairement détecté en RPE-ST, attestant la formation de ces espèces par un jeu de réactions probablement complexes (*réaction 18*).



4.3. La décomposition des hydroperoxydes par les radicaux centrés sur les métaux :

De manière intéressante, les radicaux centrés sur les métaux ou les intermédiaires générés sont capables de décomposer les hydroperoxydes (**réaction 19**). La constante de vitesse d'interaction entre $\text{CpMo}^{\bullet}(\text{CO})_3$ et l'hydroperoxyde de cumène (CumOOH) est environ $2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**Tableau 3**). Le solvant n'est pas impliqué dans le processus puisque les constantes de vitesse sont trouvées similaires dans l'acétonitrile et dans le tert-butylbenzène. Le $\text{CpMo}^{\bullet}(\text{CO})_3$ est également capable de décomposer un peracide ($k = 3,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour l'acide 3-chloroperbenzoïque).



Cette réaction est également en accord avec les expériences de RPE-ST (**Figure 14**) puisque l'irradiation de la solution $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6/\text{CumOOH}$ conduit à l'observation d'un radical alkoxyde CumO^{\bullet} ($\text{Ph-C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^{\bullet}$) (adduit PBN: $a_N = 13,5$: $a_H = 1,5$ G, en accord avec les données de la littérature [31]). Un autre signal très faible est attribué à un radical méthyle ($a_N = 14,5$; $a_H = 3,3$ G) généré par la fragmentation de CumO^{\bullet} ($\text{CumO}^{\bullet} \rightarrow \text{Ph-C}(\text{=O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3^{\bullet}$) [32].

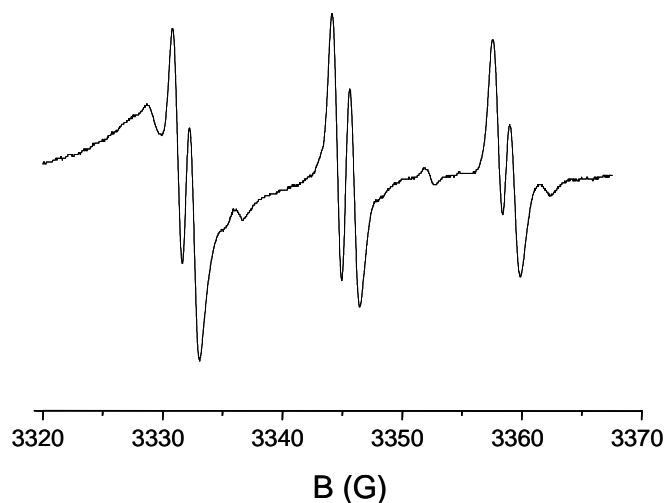


Figure 14. Spectre de RPE Spin Trapping obtenu pour l'irradiation avec une lampe xénon de $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6/\text{CumOOH}$ dans le tert-butylbenzène ($[\text{PBN}] = 0,05 \text{ M}$).

En utilisant le $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ et le $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$, le facteur déterminant la décomposition de CumOOH est la formation de liaisons fortes (métal-oxygène) conduisant à des réactions fortement exothermiques : les exothermicités de réaction sont de 73 et 79 kJ/mol pour $\text{CpMo}^{\bullet}(\text{CO})_3$ et $\text{CpRu}^{\bullet}(\text{CO})_2$, respectivement (UB3LYP/LANL2DZ [33]). Pour $\text{ArCr}(\text{CO})_3$, l'espèce $\text{ArCr}(\text{CO})_2$

générée est également désactivée par CumOOH ($k = 1.1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cette réaction conduit au radical CumO• également observé par RPE-ST.

5. Conclusion :

Dans cette partie, de nouveaux systèmes basés sur une chimie radicalaire originale (des radicaux centrés sur des métaux) sont proposés pour le processus de polymérisation radicalaire. Ces photoamorceurs semblent être, en combinaison avec des silanes (TTMSS), des structures efficaces. Certaines applications intéressantes comme l'irradiation avec des LEDs ou de la lumière solaire ont également pu être réalisées. Cette étude fait apparaître un regain d'intérêt pour les radicaux centrés sur des métaux. En effet très peu de systèmes ont été proposés sur cette chimie pourtant très riche. Ces travaux soutiennent aussi le fort potentiel de la chimie des radicaux silyles pour les réactions de photopolymérisation sous air et sous exposition lumineuse douce.

Références

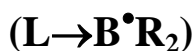
- [1] Fouassier J.P., « Photoinitiation Photopolymerization and photocuring », Hanser Publishers, Munich, New York, **1995**.
- [2] Fouassier J.P., Ed., Researchsignpost, « Photochemistry and UV Curing », Trivandrum India, **2006**.
- [3] a) El-Roz M., Tehfe M.A., Lalevée J., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2010**, 43, 2219; b) Tehfe M.A., Lalevée J., Gignes D., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Chem*, **2010**, 48, 1830.
- [4] Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 4326.
- [5] a) Okada M., Tsushima H., Kawabata M., Sumiyoshi I., Miyagawa N., Takahara S., Yamaoka T., *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **2000**, 13, 205; b) Peinado C., Alonso A., Catalina F., Schnabel W., *J. Photochem. Photobio. A: Chem*, **2001**, 141, 85.
- [6] a) Hepuzer Y., Kuçuktonbekici U., Yagci Y., *J. Photochem. Photobio. A: Chem*, **2000**, 130, 71; b) Yagci Y., *Macromol. Symp.*, **1998**, 134, 177; c) Guo H-Q., Kajiwara A., Morishima Y., Kamachi M., *Polym. J.*, **1996**, 28, 960.
- [7] a) Shankar R., Saxena A., Brar A.S., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 628, 262; b) Shankar R., Joshi A., *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 3310; c) Shankar R., Joshi A., *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2131; d) Shankar R., Shashi V., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1339.
- [8] a) Lalevée J., Blanchard N., Chany A.C., El-Roz M., Souane R., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 6031; b) Lalevée J., Tehfe M.A., Gignes D., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2010**, 43, 6608; c) Lalevée J., Dirani A., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 2003.
- [9] a) Karatsu T., Miller R.D., Sooriyakumaran R., Michl J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1140; b) Miller R.D., J. Michl, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1359; c) Ohsako Y., Thorne J.R.G., Phillips C.M., Zeigler J.M., Hochstrasser R.M., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 4408; d) Peinado C., Wollny T., Schnabel W., *Radiat. Phys. Chem.*, **1992**, 40, 101; e) Wakahara T., Maeda Y., Kako M., Akasaka T., Kobayashi K., S. Nagase, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 685, 177; f) Watanabe A., Matsuda M., *Macromolecules*, **1992**, 25, 484; g) Chatgililoglu C., *Organosilanes in Radical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **2004**.
- [10] a) Moiseev A.G., Leigh W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14442; b) Moiseev A.G., Coulais E., Leigh W.J., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 8485; c) Leigh W.J., Kostina S.S., Bhattacharya A., Moiseev A.G., *Organometallics*, **2010**, 29, 662.

- [11] a) Chatgililoglu C., Ferreri C., Vecchi D., Lucarini M., Pedulli G.F., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 545/546, 475; b) Hsiao Y-L., Waymouth R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9779; c) Carrozza P., Borzatta V., Chatgililoglu C., Patent PCT WO 97/02322, **1997**.
- [12] Lalevée J., X. Allonas, Fouassier J.P., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 6434.
- [13] Chatgililoglu C., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 2310.
- [14] a) Photoinitiated Polymerization, Belfied K.D., Crivello J.V., Eds, ACS Symposium series 847, Washington DC, **2003**; b) Davidson S., Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing, Sita Technology Ltd, London, **1999**; c) Neckers D.C., UV and EB at the Millenium, Sita Technology, London, **1999**; d) Dietliker K., A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today, Sita Technology Ltd, London, **2002**.
- [15] Lalevée J., Shankar R., Tehfe M.A., Sahoo U., Fouassier J.P., *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 806.
- [16] a) Pappas, S.P. "UV Curing: Science and Technologie", II, Technologie Marketing Corporation, **1985**; b) Crivello, J.V. Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization, 2nd Ed.; Bradley, G., Ed.; New York, **1998**; c) Schwalm, R., "UV coatings: basics, recent developments and new applications", Elsevier, Oxford UK, **2007**; d) Krongauz, V.; Trifunac, A. "Photoresponsive Polymers", Chapman and Hall, New-York, **1994**.
- [17] a) Cunningham Jr, A.F.; Desobry, V. in "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Fouassier J.P., Rabek, J.F., Eds., Elsevier Science Publishers LTD, London, **1993**, vol. 2, 323; b) "Basics of photopolymerization reactions", Fouassier, J.P.; Allonas, X. Eds., Research Signpost, Trivandrum India, in press.
- [18] Zhu, Z.; Espenson, J.H. *Organometallics*, **1994**, 13, 1893.
- [19] a) Bamford, C.H.; *Pure & Appl. Chem.*, **1973**, 34, 173; b) Bamford, C.H.; Mullik, S.U., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1977**, 73, 1260; c) Bamford, C.H.; Al-Lamee, K.G.; Konstantinov, C.J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1977**, 73, 1406; d) Bamford, C.H.; Mullik, S.U. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1976**, 72, 368; e) Bamford, C.H.; Mullik, S.U. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1979**, 75, 2562; f) Bamford, C.H.; Al-Lamee, K.G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1984**, 80, 2175; g) Yagci, Y.; Hepuzer, Y. *Macromolecules*, **1999**, 32, 6367.
- [20] Kunding, E.P.; Xu, L.H.; Kondratenko, M.; Cunningham Jr, A.F.; Kuntz, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 18, 2934.
- [21] Lalevée, J.; Blanchard, N.; El-Roz, M.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. *Macromolecules*, **2008**, 41, 4180.
- [22] a) Gasanov, R.G.; Dotdaev, S.K. *Russian Chem. Bull.*, **1986**, 35, 1801; b) Gasanov, R.G.; Freidlina, R.K. *Russian Chem. Bull.*, **1981**, 30, 980.

- [23] a) Lalevée, J.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2008**, 46, 2008 ; b) Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. Macromolecules, **2009**, 42, 8669.
- [24] a) Hudson, A.; Lappert, M.F.; Lednor, P.W.; Nicholson, B.K. J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1974**, 966; b) Hudson, A.; Lappert, M.F.; Nicholson, B.K. J. Chem. Soc., Dalton, **1977**, 551; c) Macyk, W.; Herdegen, A.; Karocki, A.; Stochel, G.; Stasicka, Z.; Sostero, S.; Traverso, O. J. Photochem. Photobio. A : Chem., **1997**, 103, 221; d) Balla, J.; Bakac, A.; Espenson, J.H. Organometallics, **1994**, 13, 1073; e) Bitterwolf, T.E. J. Organomet. Chem., **2004**, 689, 3939.
- [25] a) Espenson, J.H. J. of Mol. Liquids, **1995**, 65/66, 205; b) Scott, S.L.; Espenson, J.H.; Zhu, Z. J. Am. Chem. Soc., **1993**, 115, 1789.
- [26] a) Caspar, J.V.; Meyer, T.J. J. Am. Chem. Soc., **1980**, 102, 7795; b) Dixon, A.J.; George, M.W.; Hughes, C.; Poliakoff, M.; Turner, J.J.; J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114, 1719; c) Abrahamson, H.B.; Palazzotto, M.C.; Reichel, C.L.; Wrighton, M.S., J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101, 4123; d) Wrighton, M.S.; Ginley, D.S., J. Am. Chem. Soc., **1975**, 97, 2065; e) Wegman, R.W.; Olsen, R.J.; Gard, D.R.; Faulkner, L.R.; Brown, T.L., J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 6089; f) Rushman, P.; Brown, T.L., J. Am. Chem. Soc., **1987**, 109, 3632.
- [27] The viscosity of EPOX is 250 cP. The corresponding diffusion rate constant is calculated according to the classical Stokes-Einstein equation: $2.4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. As a consequence, the interaction rate constants measured in solution (tert-butylbenzene or acetonitrile) and found lower than k_{diff} will be used in the monomer media; if not, they will be leveled off at the k_{diff} value.
- [28] El-Roz, M.; Lalevée, J.; Allonas X.; Fouassier, J.P. ; Macromolecules, **2009**, 42, 8725.
- [29] Creaven, B.S.; George, M.W.; Ginzburg, A.G.; Hughes, C.; Kelly, J.M., Long, C.; McGrath, I.M.; Pryce, M.T. Organometallics, **1993**, 12, 3127.
- [30] Fletcher, S.C.; Poliakoff, M.; Turner, J.J. Inorg. Chem. **1986**, 25, 3597.
- [31] Tordo, P. "Spin-trapping: recent developments and applications." Atherton, N.M., Davies, M.J., Gilbert, B.C., eds., Electron Spin Resonance, volume 16. Cambridge, The Royal Society Of Chemistry; **1998**.
- [32] Guo, Q.; Qian, S.Y.; Mason, R.P. J. Am. Soc. Mass Spect., **2003**, 14, 862.
- [33] a) Gaussian 03, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A.

Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003** ; b) Foresman, J.B.; Frisch, A. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods". Second Edition, Gaussian. Inc. **1996**.

Chapitre III : Photopolymérisation radicalaire amorcée par des nouveaux systèmes photoamorcesurs basés sur les radicaux boryles



Dans ce chapitre, un résumé des résultats obtenus sur une nouvelle classe de radicaux centrés sur le bore est présenté. Ce travail a donné lieu à cinq publications [1-5] ce qui montre l'originalité de l'approche développée.

Les organoboranes ou complexe-boranes ($L \rightarrow BH_3$) font l'objet d'un intérêt important car ces structures permettent la formation de radicaux libres centrés sur le bore (appelés boryles), structures possédant des propriétés remarquables de réactivité [6]. Ces composés sont originaux car les dérivés carbonés correspondant ($L \rightarrow BR_3$ avec $R = \text{alkyle}$) ne permettent que la formation de radicaux alkyles faiblement réactifs (et non boryles)[7]. Ces systèmes permettent de développer des amorcesurs de polymérisation très réactifs basés sur une chimie radicalaire en plein essor comme en témoigne les différentes publications dans des journaux à fort impact [3-5].

L'étude des radicaux amorcesurs de polymérisation a fait l'objet d'une forte attention. Il existe différentes grandes variétés de radicaux de ce type. Citons à titre d'exemple les radicaux benzoyles, phosphinoyles et aminoalkyles générés par coupure de photoamorcesurs de type I (benzoïne éthers, bis-acylphosphineoxydes, hydroxyalkylphényl-cétones...) ou de type II (i.e. benzophénone/amine). Par conséquent, la production de nouveaux radicaux ayant des propriétés spécifiques (géométries différentes, nouvelles propriétés, réactivité différente) et/ou améliorées constitue un grand défi actuel.

En particulier, l'oxygène interfère aux différentes étapes de la réaction de polymérisation (*Schéma 10 ; partie I ; page 19*). L' O_2 réagit avec les radicaux amorcesurs et les radicaux de propagation pour former des radicaux peroxydes. Ces espèces sont alors inactives vis-à-vis de la double liaison du monomère. Elles ne peuvent pas amorcer ou participer à la polymérisation. Puisque la majorité de ces réactions se produisent en système ouvert (à l'air libre), on conçoit l'importance de trouver des solutions à la présence de l'air lors de la réaction de réticulation.

Notre travail a été focalisé sur l'étude des nouveaux co-amorcesurs de type complexe borane qui n'ont jamais été utilisés dans le domaine de la photopolymérisation. Ces co-amorcesurs choisis possèdent des hydrogènes labiles et ont la capacité de réagir avec l'état triplet d'un photoamorcesur pour produire un radical amorcesur qui sera de type boryle ($L \rightarrow B^{\bullet}R_2$). Les propriétés associées

surtout pour les photopolymérisations sous air ont été examinées [8-10]. En présence de benzophénone BP, ils sont très réactifs et mènent, dans beaucoup de cas, à des taux de polymérisation similaires à ceux obtenus avec le co-amorceur de référence (EDB). D'une manière intéressante, la réaction de photopolymérisation en conditions aérées est faiblement affectée.

Dans ce chapitre, les radicaux boryles formés ($L \rightarrow B^{\bullet}R_2$) seront caractérisés grâce à différentes techniques expérimentales (photolyse laser éclair (LFP), Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)). De même, ces techniques ont été utilisées pour une meilleure compréhension de l'efficacité de ces radicaux sous air. Les mécanismes associés à ces espèces ont pu être mis en évidence. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier RT-FTIR. Il est important de noter que ces différents co-amorceurs à base de complexes boranes ($L \rightarrow BR_3$) étudiés ici n'ont jamais été utilisés dans le domaine de la photopolymérisation. Ces composés ne posent pas de problèmes de solubilisation ou d'odeur.

A. la formation et la réactivité des radicaux boryles

L'utilisation des radicaux boryles ($L \rightarrow B^{\bullet}R_2$) comme de nouvelles structures de co-amorceurs pour la polymérisation a été très récemment rapportée dans nos travaux [1-5]. Une meilleure connaissance de leur réactivité est intéressante pour le développement de nouveaux systèmes basés sur cette nouvelle chimie radicalaire. Les radicaux boryles peuvent être générés à partir des boranes correspondant (*Schéma 1*) par des réactions d'arrachement d'hydrogène par un radical R^{\bullet} (le radical *tert*-butoxyl tBu-O $^{\bullet}$) comme la montre la *réaction 1*, le radical phosphinoyloyle P^{\bullet} dans la *réaction 3*, le radical lophyle Lo $^{\bullet}$ dans la *réaction 4* ou l'état triplet de la Benzophénone 3BP dans la *réaction 2*. Les constantes de vitesse de formation pour ces *réactions 1-4* sont assez élevées en accord avec le caractère labile de la liaison B-H (*Tableau 1*). Les radicaux boryles sont généralement caractérisés par une absorption très intense pour $\lambda > 350$ nm rendant un accès facile à leur réactivité par la technique de photolyse laser éclair. Certaines constantes de vitesse typiques caractérisant la réactivité des radicaux boryles provenant de A-E sont rassemblées dans le *Tableau 2*. Une grande réactivité pour l'addition sur la double liaison du monomère se trouve par exemple $k_{add} > 3.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour A $^{\bullet}$ et C $^{\bullet}$. La réaction avec O_2 est trouvée très rapide avec des constantes de vitesse proches de la limite de diffusion. Un tel comportement est similaire à celui des radicaux carbonés classiques [11]. De manière très intéressante, les radicaux boryles peuvent être facilement oxydés par le sel iodonium (Ph_2I^+) comme le montre le *Tableau 2* ($k_{ox} > 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

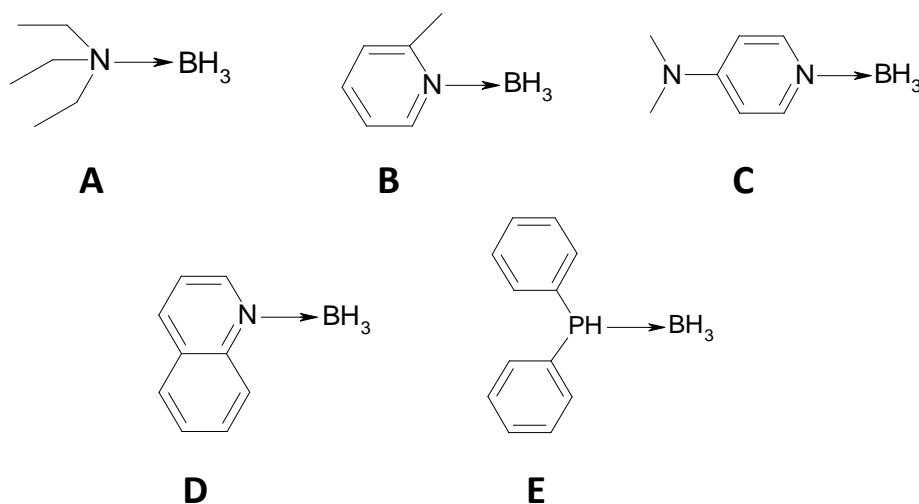
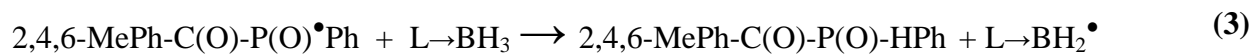


Schéma 1.

Tableau 1. Les constantes de vitesse (k^1_{H} , k^2_{H} , k^3_{H} , k^4_{H}) caractérisant la formation des radicaux boryles (voir texte).

	k^1_{H}	k^2_{H}	k^3_{H}	k^4_{H}
	(tBu-O $^\bullet$)	(${}^3\text{BP}$)	(P $^\bullet$)	(Lo $^\bullet$)
	$10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
A	5.9	9.1 (0.73 ^a)	<0.05	<50
B	27	28 (0.99 ^a)	1.2	70
C	28	160 (0.97 ^a)	<0.05	<50
D	23	720 (0.71 ^a)	8.1	450
E	6.6	17 (0.5 ^a)	-	-

a: rendement quantique en radicaux cétyles (Φ_{R^\bullet}).

Tableau 2. Constantes de vitesse d'interaction des radicaux boryles avec différents additifs dans l'acetonitrile/di-tert-butylperoxide (MA pour méthylacrylate).

	k_{add} (R'/MA) $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k'_{add} (R'/O ₂) $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_{ox} (R'/Ph ₂ I ⁺) $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
A•	130	>7	2.4
B•	<1	~ 5	1.1
C•	35	20	2.5
D•	<0.5	>7	1.9
E•	7.5	>10	n.d.

n.d. non déterminé.

B. radicaux boryles comme nouvelles structures pour amorcer des polymérisations

La forte réactivité des radicaux boryles se traduit par la capacité d'amorcer la polymérisation. Les vitesses de polymérisation du monomère Ebecryl 605 (Cytec), en présence de différentes combinaisons de benzophénone/ borane, dans différentes conditions (laminé ou sous air), sont rassemblés dans le **Tableau 3**. Les profils typiques de polymérisation sont donnés dans la **Figure 1**. De manière intéressante, les polymérisations sont fortement affectées par le ligand. Les radicaux stables (présentant une constante d'addition très faible au MA (B et D)) sont caractérisés par des capacités de polymérisation faibles. Au contraire, les composés A, C et E (qui conduisent à des radicaux plus réactifs) peuvent être considérés comme de nouveaux co-amorceurs efficaces avec une bonne polymérisation. Par comparaison avec le co-amorceur de référence (éthyl-diméthylaminobenzoate EDB), la réactivité des boranes (A, C et E) est plus élevée et ces composés sont moins sensibles à l'oxygène. Les mécanismes proposés dans [1-2,11] pour expliquer la faible sensibilité des boranes à l'oxygène, sont basés dans le **Schéma 2** où les radicaux peroxydes sont convertis en radicaux boryles par arrachement d'hydrogène.

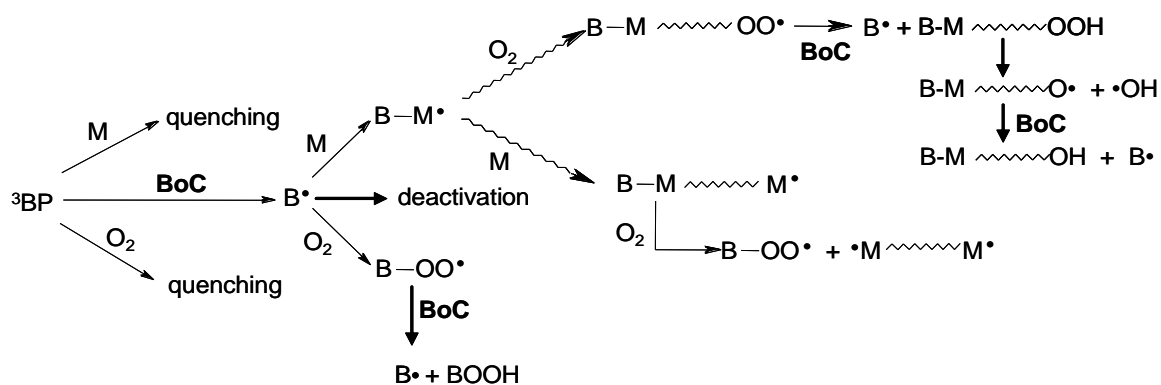


Schéma 2. Mécanisme pour l'amorçage par les boryles (B^\bullet) sous air.

Tableau 3 Vitesses de polymérisation de l'Ebecryl 605 par un système photoamorceur de type II BP/ (A-E) (1%/1% w/w) irradié avec une lampe Hg-Xe.

Co-amorceur	Laminé	Sous air
	$R_p/[M_0]*100^a$	$R_p/[M_0]*100^a$
EDB	14.7	6.3
A	20.3	12.3
B	0.4	0.2
C	22.1	15.2
D	1.1	0.7
E	42.9	28.2

a: $R_p/[M_0]$ (s^{-1}) avec $[M_0]$ est la concentration initiale du monomère.

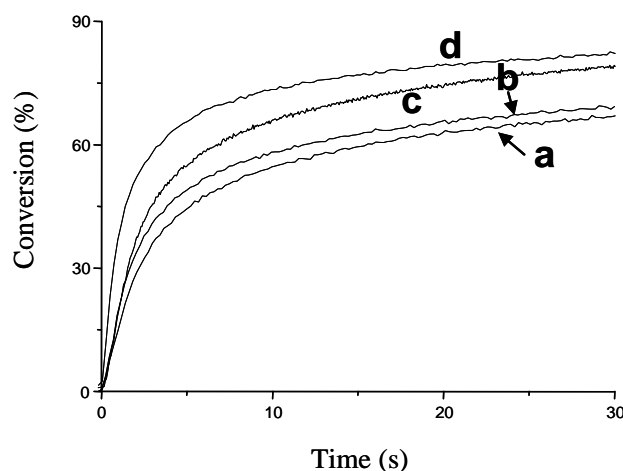


Figure 1. Polymérisations en lamine de l'Ebecryl 605 par différents systèmes amorceurs (1%/1% w/w): BP/ EDB (a); A (b); C (c); E (d).

A notre connaissance, ces co-amorceurs ($L \rightarrow BR_3$) n'ont jamais été reportés dans la littérature pour des applications photochimiques. Leurs réactivités sont sensiblement plus élevées ou presque similaires à celle de la référence (EDB). Une bonne réactivité sous air a été notée. La structure est très importante, une large variété de composé a été étudiée dans ce chapitre, ce qui sera présenté en détails dans les publications associées.

C. Polymérisation radicalaire à température ambiante ($L \rightarrow BR_3/Ph_2I^+$)

La polymérisation thermique de ces systèmes ($L \rightarrow BR_3$) dans un monomère acrylique (TMPTA) est également testée de part la grande réactivité de ces systèmes (en particuliers sous air). Cette polymérisation est basée sur une interaction entre $L \rightarrow BR_3$ (1%)/ Ph_2I^+ (1%) qui assure une bonne polymérisation sous air et à température ambiante (*Schéma 3*).

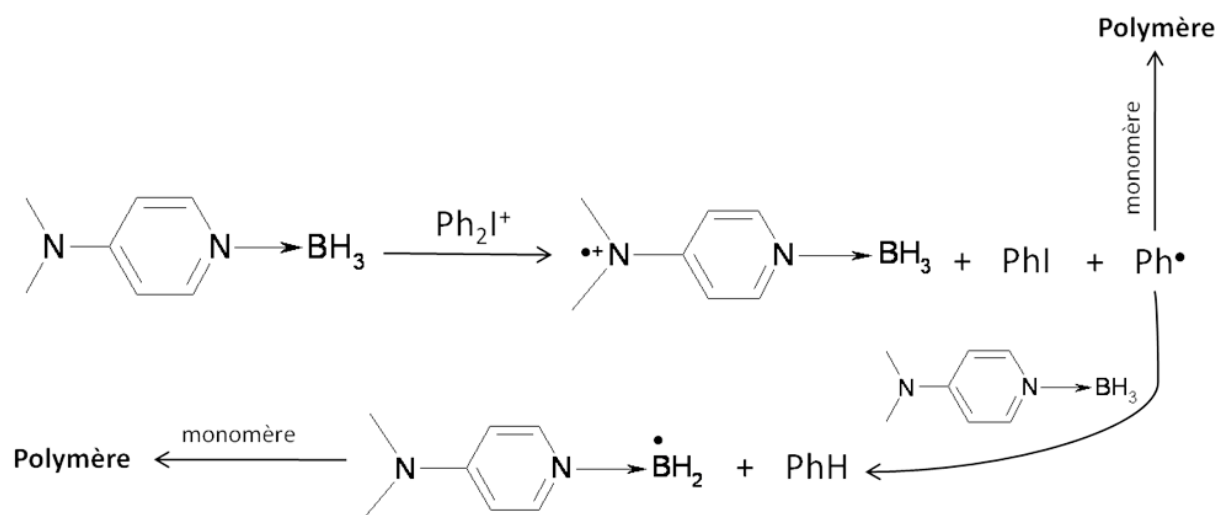


Schéma 3. Mécanisme chimique basé sur l'oxydation de l'amine borane ($L \rightarrow BR_3$) par le sel d'iodonium (Ph_2I^+).

Par comparaison, les réactivités de quelques amine-boranes sont comparées (*Figure 2*). Il ressort que la réactivité ($1 > 2 > 3$) est liée au potentiel d'oxydation de chaque molécule : $E_{ox1} < E_{ox2} < E_{ox3}$. Ce phénomène est, là encore, décrit en détails dans les publications associées.

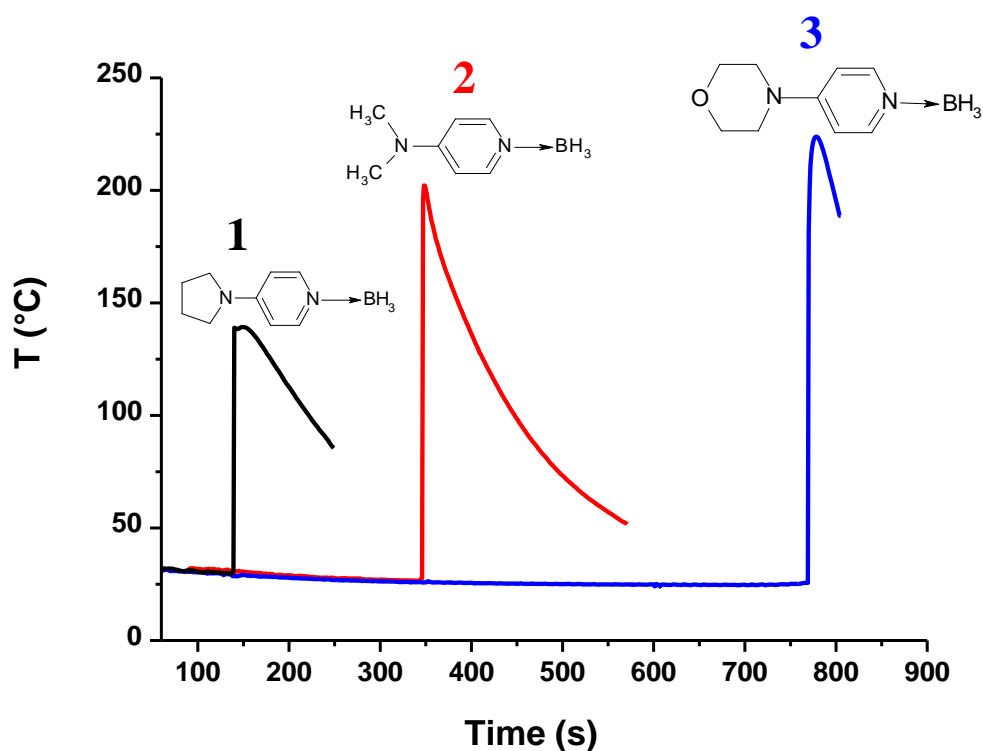


Figure 2. Cinétiques d'une polymérisation thermique avec différentes molécules d'amine-boranes (1%) en combinaison avec un sel d'iodonium (1% w/w).

D. Conclusion

Les complexes boranes ($L \rightarrow BR_3$) étudiés dans cette partie en tant que co-amorceurs semblent être des structures efficaces surtout sous air. La plupart de ces groupements se sont montrés plus efficaces que la référence utilisée (EDB). Cette nouvelle classe de co-amorceurs semble avoir de grandes potentialités. Elle devrait encore progresser grâce à la synthèse de nouvelles structures ayant de meilleures réactivités chimiques en particulier sous air. Ce travail constitue la première application des radicaux boryles comme structures amorceurs de polymérisation. Des collaborations avec des laboratoires de synthèse organique ont aussi pu être nouées. Elles ont déjà données lieu à différentes publications [1-5].

Ce chapitre ne sera pas présenté plus en détails mais il a constitué un point important de cette thèse. Pour plus d'information une publication est donnée après.

Références

- [1] Lalevée J., Tehfe M.A., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 9057.
- [2] Lalevée J., Blanchard N., Chany A.-C., Tehfe M.A., Allonas X., Fouassier J.P., *J. of Phys. Org. Chem.*, **2009**, 22, 986.
- [3] Tehfe M-A.; Makhlouf Brahmi, M.; Fouassier J.P.; Curran, D.P.; Malacria M.; Fensterbank L.; Lacôte E.; Lalevée J., *Macromolecules*, **2010**, 43, 2261.
- [4] Lalevée J., Blanchard N., Tehfe M.A., Chany A.-C., Fouassier J.P., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 12920.
- [5] Tehfe M-A., Monot J., Makhlouf Brahmi, M., Bonin-Dubarle H., Curran, D.P., Malacria M., Fensterbank L., Lacote E., Lalevée J., Fouassier, J.P., *Polymer Chemistry*, **2011**, 2, 625.
- [6] a) Ueng S-H, Brahmi M-M., Derat E., Fensterbank L., Lacôte E., Malacria M., Curran D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10082; b) Ueng S-H., Solovyev A., Yuan X., Geib S.J., Fensterbank L., Lacôte E., Malacria M., Newcomb M., Walton J.C., Curran D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11256.
- [7] A.V. Fedorov, A.A. Ermoshkin, A. Mejiritski, D.C. Neckers, *Macromolecules*, **2007**, 40, 3554.
- [8] Lalevée J., Dirani A., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 2003.
- [9] Lalevée J., El-Roz M., Morlet-Savary F., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2007**, 40, 8527.
- [10] Lalevée J., Blanchard N., El-Roz M., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 4180.
- [11] Maillard, B., Ingold, K.U., Scaiano, J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5095.

New Boryl Radicals Derived from N-Heteroaryl Boranes: Generation and Reactivity

Jacques Lalevée,^{*,[a]} Nicolas Blanchard,^{*,[b]} Mohamad-Ali Tehfe,^[a]
Anne-Caroline Chany,^[b] and Jean-Pierre Fouassier^[a]

Abstract: Recently, boryl radicals have been the subject of revived interest. These structures were generated by hydrogen-abstraction reactions from the corresponding boranes (i.e., from amine or phosphine boranes). However, the classical issue remains their high B–H bond-dissociation energy (BDE), thereby preventing a very efficient hydrogen-abstraction process. In the pres-

ent paper, new N-heteroaryl boranes that exhibiting low B–H BDE are presented; excellent hydrogen-transfer properties have been found. Both the generation and the reactivity of the as-

Keywords: bond energy • boranes • hydrogen transfer • polymerization • radical chemistry

sociated boryl radicals have been investigated through their direct observation in laser flash photolysis. The boryl radical interactions with double bonds, oxygen, oxidizing agent, and alkyl halides have been studied. Some selected applications of N-heteroaryl boryl radicals as new polymerization-initiating structures are proposed to evidence their high intrinsic reactivity.

Introduction

Boryl radicals (B[•]) are usually generated from borane complexes (BoC) by means of a hydrogen-abstraction reaction (mainly with an L→BH₃ structure, with L representing a selected ligand). Much work has been carried out with L = amines or phosphines, and the reactivity of the associated boryls has mainly been investigated by steady-state experiments.^[1] The derived amine boryl radicals are bent σ radicals with a high boron spin density.^[2–3] They are relatively nucleophilic and can be used as polarity-reversal catalysts.^[4–5] However, the high B–H bond-dissociation energy (BDE) of amines or phosphine boranes usually prevents their use in initiating radical chain reactions; the corre-

sponding hydrogen-abstraction process is not efficient enough.

Recently, Rablen et al. have evidenced through a theoretical approach that the radical stability (and hence the B–H BDE) is closely related to the degree of the spin delocalization from the boron atom (B[•]) to the associated Lewis base,^[6a–b] that is, small ligands with N, O, S, or P atoms linked to BH₃ were investigated. This seminal work has been extended recently to a larger range of borane complexes.^[6c]

To overcome the B–H BDE limitation for the hydrogen-abstraction process, different experimental approaches have been very recently proposed with the design of N-heterocyclic carbene boranes (NHC-boranes).^[7–9] The synthesis of N-heteroaryl boranes was also proposed.^[10] Through carefully selected new substituent effects on the borane moiety, the B–H BDE were brought down to about 70–90 kcal mol^{−1} compared to 92–105 kcal mol^{−1} for amine or phosphine boranes.^[7–11]

The recent revival of interest in the use of boryl radicals in organic synthesis is strongly associated to the elegant development of NHC-borane complexes.^[7–9] This new family of ligated boranes has been recently used in radical reductions of xanthates and related derivatives. NHC-boranes serve as radical hydrogen-atom donors in Barton–McCombie reactions.^[2,7] They are characterized by planar π-type boryl radicals.^[9,11b] Indeed, due to the empty π orbital on the central carbene carbon atom, a significant spin delocali-

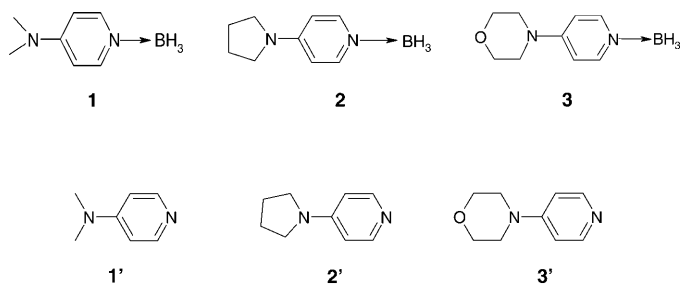
[a] Prof. J. Lalevée, M.-A. Tehfe, Prof. J.-P. Fouassier
Department of Photochemistry, UMR CNRS 7525
University of Haute Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner
68093 Mulhouse Cedex (France)
Fax: (+33)389-33-5014
E-mail: j.lalevee@uha.fr

[b] Dr. N. Blanchard, A.-C. Chany
Laboratory of Organic and Bioorganic Chemistry
UMR CNRS, University of Haute Alsace
ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex (France)
Fax: (+33)389-33-5014
E-mail: nicolas.blanchard@uha.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201001440>.

zation from the boron radical center into the NHC ligand was found.

N-Heteroaryl boranes were also proposed as compounds with low B–H BDE. Very high rate constants for the hydrogen abstraction from B–H were found.^[10a] The aim of the present paper is to examine the effects of the Lewis base coordination on the boryl radical formation as well as the reactivity of the generated boryl radicals using a new set of N-heteroaryl boranes. Because the kinetic data associated with the boryl radicals is rather scarce,^[11] this work will also give the opportunity to collect kinetic information that has been unknown up to now.



The generation of the boryl radicals, their transient absorption spectra, their interaction with double bonds, oxygen, oxidizing agent, and alkyl halides will be examined by laser flash photolysis (LFP) experiments. Molecular orbital (MO) calculations and electron spin resonance (ESR) spin-trapping experiments will bring complementary insights to the involved mechanisms. The polymerization-initiating ability of N-heteroaryl boranes in thermal or photochemical processes will also be checked as a proof of their high hydrogen lability and the high reactivity of the associated boryl radicals.

Results and Discussion

Formation of the N-heteroaryl-borane radicals

Laser flash photolysis (LFP): For the generation of the boryl radicals, an approach based on a hydrogen-abstraction reaction by the *tert*-butoxyl radical *t*Bu-O[•] was selected [Eq. (1)]. According to Equation (1), the interaction of the *tert*-butoxyl radical with different BoCs yields transients, the intense absorption of which can be directly followed at $\lambda > 300$ nm (Figure 1). The corresponding rise time allows for easy access to the *t*Bu-O[•]/BoC interaction rate constants k_{H} . For **1–3**, the hydrogen-abstraction reaction can occur from B–H or $\alpha(\text{C–H})$, thus leading to boryl or aminoalkyl radicals, respectively. The calculated absorption spectra for the transients are in agreement with that of boryl radicals (Figure 1, Table 1). For aminoalkyl radicals derived from **1–3** by $\alpha(\text{C–H})$ abstraction, the maximum absorption is expected at about 450 nm, which would be in agreement with the spectra obtained for the aminoalkyl derived from **1'–3'**

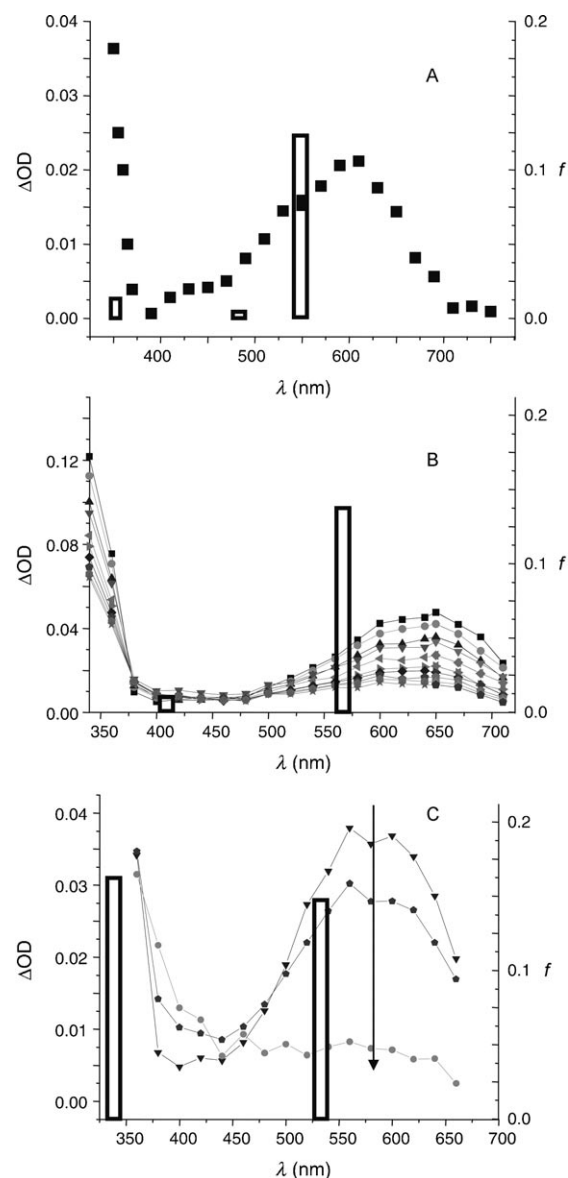


Figure 1. Transient absorption spectra of the boryl radicals derived from A) **1**; B) **2**, and C) **3** in acetonitrile/di-*tert*-butylperoxide. The rise of the boryl radical occurs within 500 ns: A) $t = 0.5$ μs ; B) recorded at different times after the laser excitation from 0.5 to 7 μs by steps of 0.77 μs ; C) recorded at different times after laser excitation: 0.5, 1.5, and 16 μs , respectively. The calculated absorption spectra are also given (vertical bars) together with the oscillator strength (f).

(Table 1, Figure 2). Independently, the radicals formed by Equation (1) were also characterized by the ESR spin-trapping technique (ESR-ST) using phenyl *N-tert*-butyl nitron (PBN). A third hyperfine splitting (HFS) constant a_{B} due to the boron nuclei must be included to reproduce the experimental spectra (Figure 3A). The a_{B} found here are in good agreement with previous results on other boryls: $3.5 < a_{\text{B}} < 4.7$ G^[1c,g] ($a_{\text{B}} = 3.7$ and $a_{\text{B}} = 3.8$ G for the boryl radicals derived from **1** and **2**, respectively). In agreement with LFP data, this demonstrates that the hydrogen abstraction preferentially occurs on the borane moiety because aminoalkyl radicals are not observed in ESR-ST. A comparison of the

Table 1. Rate constants (k_H) that characterize the formation of the boryl radicals at RT; oxidation potential E_{ox} and bond-dissociation energy (BDE) of the N-heteroaryl-boranes. An isodesmic reaction was used in [10a]. Experimental and calculated absorption properties of the N-heteroaryl-boranes radicals.

	E_{ox} [V]	BDE (B-H) [kcal mol ⁻¹]	k_H (<i>t</i> Bu-O') [10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹]	λ_{max} [nm]	
				Exptl	Calcd
1	0.55	81.3 (96.8 ^[a])	28	620	545 (432 ^[b])
2	0.44	82.2 (94.8 ^[a])	31	650	565 (442 ^[b])
3	0.57	81.9 (95.4 ^[a])	22	575	535 (445 ^[b])
1'		(95.4 ^[a])	4.7	460	412 ^[b]
2'		(94.5 ^[a])	6.7	480	404 ^[b]
3'		(95.2 ^[a])	2.1	460	398 ^[b]

[a] α (C-H) bond-dissociation energy for the formation of the aminoalkyl radicals. For the hydrogen abstraction from other amines, quite similar rate constants were found in ref. [14b]. [b] λ_{max} for the aminoalkyl radicals derived from **1-3** or **1'-3'**.

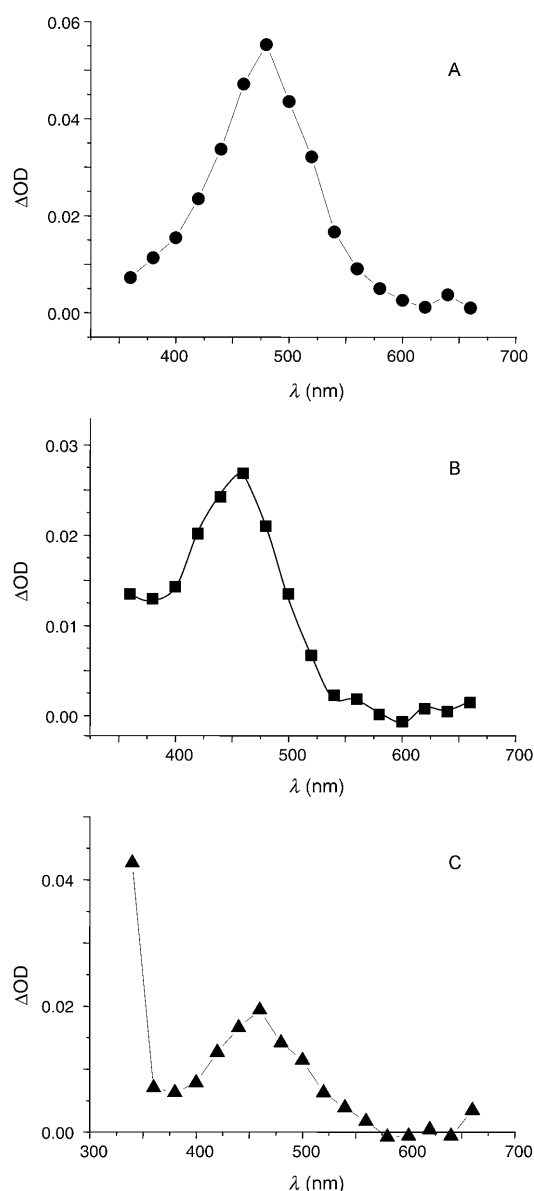


Figure 2. Transient absorption spectra of the aminoalkyl radicals derived from A) **1'**, B) **2'**, and C) **3'** in acetonitrile/di-*tert*-butylperoxide (at $t = 0.5 \mu s$; the rise of the aminoalkyl radical occurs within 500 ns).

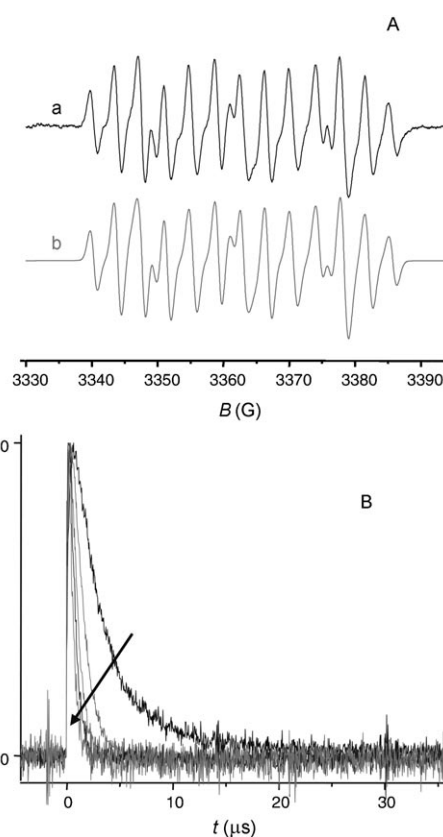


Figure 3. A) ESR spectrum observed in spin trapping experiments for the adduct of the N-heteroaryl-borane radical derived from **2** using PBN in acetonitrile/di-*tert*-butylperoxide (a minor product ascribed to a carbon-centered radical is also observed; signal < 10%). B) Decay traces (recorded at 600 nm) of the N-heteroaryl-borane radical derived from **2** in the presence of different concentrations of CHCl₃.

rate constants obtained for N-heteroaryl boranes **1-3** versus the corresponding aminopyridine derivatives **1'-3'** can be also useful for a better understanding of this selectivity for the hydrogen-abstraction process (Table 1). The hydrogen-abstraction rate constants are noticeably higher for N-heteroaryl boranes, that is, 0.21×10^8 versus $2.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for **3'** and **3**, respectively. This can be ascribed to higher α (C-H) BDE compared to (B-H) BDE. The (B-H) BDE is lower than the α (C-H) BDE by about 15 kcal mol⁻¹, thereby demonstrating that the radical hydrogen abstraction occurs mainly from (B-H) in Equation (1) (see Table 1; for **1**: 81.3 vs. 96.8 kcal mol⁻¹ for (B-H) and α (C-H); for **2**: 82.2 vs. 95.0 kcal mol⁻¹ for B-H and α (C-H); for **3**: 81.9 vs. 95.4 kcal mol⁻¹ for B-H and α (C-H), respectively). The α (C-H) BDEs are found quite similar for **1-3** and **1'-3'**, thus demonstrating a weak influence of the borane substitution on this latter parameter.



Structure of the N-heteroaryl-borane radicals: Aliphatic amine boranes have relatively strong B-H bonds (for Et₃N·BH₃, the bond-dissociation energy is

101 kcal mol⁻¹),^[6,10b] and the derived amine boryl radicals are bent σ radicals with a high spin density on boron.^[2-3]

For the recently proposed NHC-boranes, weaker B–H bonds are found (around 88 kcal mol⁻¹).^[8a] Due to the empty π orbital on the central carbene carbon atom of NHC-boryl radicals, a significant spin delocalization from the boron atom into the NHC ligand was noted.^[8a,b,9] Such radicals are planar π -type radicals similar to a benzyl radical. The spin densities at boron were calculated at 0.4–0.5 depending on the NHC structure.^[9,11b] For N-heteroaryl-borane radicals, a similar behavior is found with planar π -type radicals, that is, in Figure 4, a significant spin delocalization from the boron

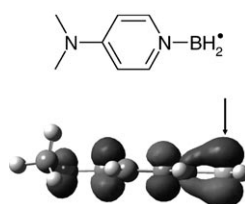


Figure 4. The SOMO characterizing the boryl radical derived from **1**. The boron atom is indicated by an arrow.

atom into the N-heteroaryl ligand is found for the singly occupied molecular orbital (SOMO). The spin densities are also quite similar to NHC-boryls, namely, 0.35, 0.37, and 0.32 for **1**, **2**, and **3**, respectively. Interestingly, the pyridine substituent at the 4-position significantly affects the spin density.

Reactivity of the N-heteroaryl-borane radicals: The direct observation of boryl radicals in laser flash photolysis experiments allows convenient access to their reactivity for important processes in small-molecule radical chemistry. Analysis of the time dependence of the spectra provided rate constants for their onward reactions with alkenes, oxygen, alkyl halides, and diphenyliodonium hexafluorophosphate (Figure 3B). The results are gathered in Table 2. As very high rate constants are found for the boryl radical/O₂ interactions

(Table 2), the subsequent kinetic experiments with other molecules were carried out under argon.

Reactivity towards double bonds: Concerning the addition to methylacrylate (MA), the boryl radicals derived from **1–3** exhibit high addition rate constants (k_{add}). Interestingly, the rate constant of interaction with a carbonyl group (acetone) is found to be $< 5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the radical derived from **2**. This probably indicates that the reaction with MA corresponds to the addition onto the double bond. For the radical derived from **2**, k_{add} is close ($1.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) to that found previously for the triethylamine boryl radical ($1.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[11a] This latter species was characterized by the highest reported addition rate constant for boryl radicals. The boryl radicals derived from **1–3** are also characterized by much higher k_{add} than the aminoalkyl radicals derived from **1'–3'** (by a factor of at least 100). All these results highlight the very high reactivity of the new proposed species towards addition processes. For addition to an electron-rich alkene (i.e., ethyl vinyl ether (EVE)), the rate constants are below $5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for all radicals. The combination of a fast addition to an electron-poor alkene (i.e., MA) and a slow addition to an electron-rich alkene (EVE) suggests that N-heteroaryl-borane radicals may be nucleophilic. Interestingly, for the addition to MA, the reactivity decreases along the series **2** > **1** \approx **3**. This is in full agreement with the lower ionization potential determined for the boryl radical of **2** (Table 2). The calculated reaction exothermicity for the addition to MA was quite similar for the investigated heteroaryl-borane radicals, which is in agreement with a low influence of the enthalpy factor to explain the difference of reactivity in the **1–3** series (-59 , -62 , -60 kJ mol^{-1} for the addition to MA of the radicals derived from **1**, **2**, and **3**, respectively at the UB3LYP/6-31+G* level).

Oxidation of boryl radicals with $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$: Because boryl radicals are characterized by low ionization potentials, their oxidation by iodonium salts (i.e., Ph_2I^+), which exhibit low reduction potentials (around -0.2 V) and are often used to oxidize radicals,^[12] is expected. Indeed, the rate constants for the chemical oxidation of N-heteroaryl-borane radicals with $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ are very high and close to the diffusion limit ($k \approx 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Table 2). This is also in line with the nucleophilic character of these radicals.

Table 2. Interaction rate constants of the boryl radicals derived from **1–3** or aminoalkyl radicals from **1'–3'** with various additives at RT in acetonitrile/di-*tert*-butylperoxide solvent (MA and EVE stand for methylacrylate and ethyl vinyl ether, respectively).

	k_{add} (R'/MA) [$10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{add} (R'/EVE) [$10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k'_{add} (R'/O ₂) [$10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{Cl} (R'/CHCl ₃) ^[a] [$10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{I} (R'/C ₃ H ₇ I) [$10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{ox} (R'/Ph ₂ I ⁺) [$10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
1	3.5	<1	>7	1.5	3.2	2.5 (4.9 ^[b])
2	14		>7	3.8	5.5	2.0 (4.7 ^[b])
3	2.4		>7	0.4	0.3	0.5 (4.9 ^[b])
1'	<0.05		>7			
2'	0.14		>7	<0.05	<0.005	
3'	0.15		>7			

[a] For CH₂Cl₂, rate constants of $< 5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ are found for **1–3**. [b] Ionization potential at the UB3LYP/6-31+G* level in eV.

Reactivity towards alkyl halides: The study of the reactions of N-heteroaryl-borane radicals with alkyl halides can be important for a better understanding of their reactivity. The rate constants (k_{Cl} or k_{I}) for reactions with CHCl₃, CH₂Cl₂, or C₃H₇I are gathered in Table 2. The reactivity with CHCl₃ or C₃H₇I decreased in

the order $2 > 1 > 3$; a similar order was found previously for the addition to MA (see above). The high reactivity of the radical derived from **2** is consistent with the addition properties shown above. For the reaction with CH_2Cl_2 , quite low rate constants are found ($k_{\text{Cl}} < 5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, i.e., they do not react fast enough to be measured with our LFP setup). The charge transfer from the boryl radicals to CHCl_3 might explain in part their much higher reactivity towards CHCl_3 compared to CH_2Cl_2 . Significant polar effect can be involved. The process probably corresponds to a halogen-abstraction reaction as propyl radicals are observed by ESR-ST in the photolysis of di-*tert*-butylperoxide in the presence of **2** and $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ (Figure S1 in the Supporting Information).

N-Heteroaryl boranes as efficient coinitiators: To highlight the high reactivity of the boryl radicals proposed here, their initiating ability in thermally and photochemically induced polymerization were also investigated.

N-Heteroaryl boranes in photoinitiating systems: The free-radical polymerization (FRP) kinetics were examined by measuring the monomer consumption (here trimethylolpropane triacrylate, or TMPTA) in photoinitiated experiments using benzophenone (BP) as the photoinitiator in both the absence and presence of N-heteroaryl-borane coinitiators. The polymerization efficiencies of these type II systems

were studied by measuring the conversion of TMPTA versus time (Figure 5).

The photopolymerization can be induced by BP alone (Figure 5A, curve a) but this is not a very efficient process. An inhibition time of 20 s was found. In that case, the initiation is ascribed to an abstraction of a labile hydrogen from the monomer (i.e., TMPTA) by the benzophenone triplet state (i.e., ^3BP). In contrast, addition of the N-heteroaryl-borane coinitiators **1–3** (1% w/w) significantly improved the rate of polymerization (Figure 5A, curves b, c, and d; no inhibition time was observed). This suggests that initiating radicals were generated from hydrogen abstraction by ^3BP , which behaves like an alkoxy radical. Since the concomitantly generated ketyl radicals are not efficient polymerization-initiating structures, the boryl radicals are assumed to be the main initiating structures for acrylate polymerization. This is in good agreement with their high addition rate constants to an MA acrylate unit (Table 2). In laminate, the most promising coinitiator is **2**, with a polymerization rate higher than **1** or **3**. At $t = 5$ s, the conversions were 18% for BP/**2** and only about 7% for BP/**1** and BP/**3**. Albeit slightly lower, the polymerization rates with **1–3** are quite close to that noted when using BP/ethyl dimethylaminobenzoate (EDB); EDB is a well-known reference amine coinitiator.^[12d]

Any FRP process is usually strongly inhibited by O_2 . This is related to the conversion of both initiating and propagat-

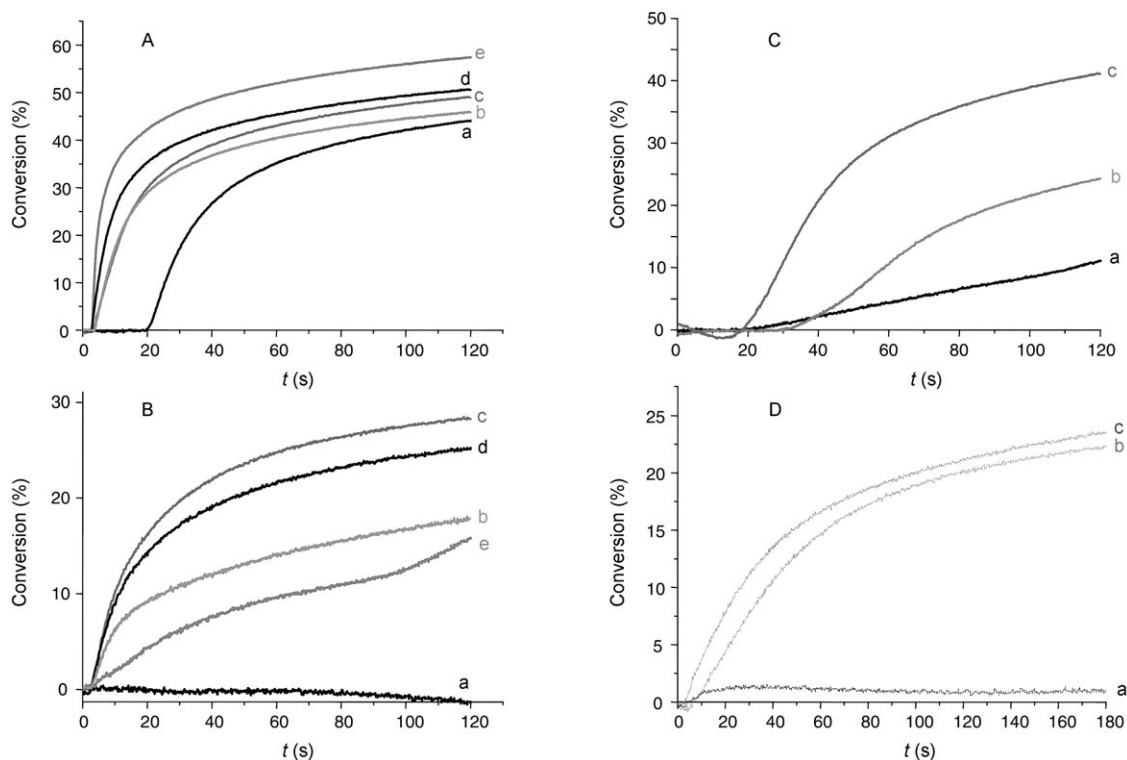


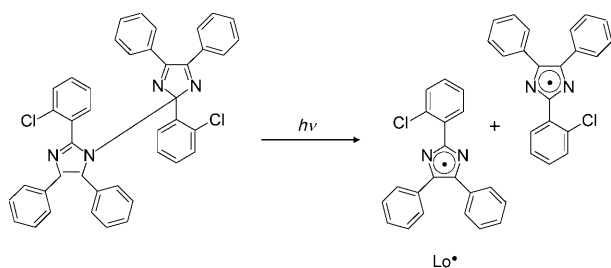
Figure 5. A) Radical photopolymerization ability of various BP/coinitiator couples (1% w/w; in TMPTA, in laminate; irradiation Xe–Hg lamp filtered for $\lambda > 300$ nm): e) EDB, b) **1**, d) **2**, c) **3**, and a) without coinitiator. B) Radical photopolymerization ability of various BP/coinitiator couples (1% w/w; in TMPTA, under air): e) EDB, b) **1**, d) **2**, c) **3**, and a) without coinitiator. C) Radical photopolymerization ability of various *o*-Cl-HABI/coinitiator couples (1% w/w; in TMPTA, under air): c) **2**, a) without coinitiator, and b) without *o*-Cl-HABI. D) Radical photopolymerization ability of various CQ/coinitiator couples (3% w/w; in TMPTA, under air; diode laser irradiation 473 nm): b) **1**, c) **3**, and a) without coinitiator.

ing radicals to stable peroxy radicals, which no longer participate in the propagation process. The development of new systems for FRP in aerated conditions is actually very important. In Figure 5B, BP/N-heteroaryl boranes are found to be much better initiating systems than BP/EDB (using BP or N-heteroaryl borane alone, no polymerization process is observed under air in the selected conditions). As found previously for other boranes ($L \rightarrow BH_3$; L = amine or phosphine), this can be related to the ability of N-heteroaryl boranes to convert peroxy radicals into new initiating boryl radicals [Eq. (2)]:^[10]

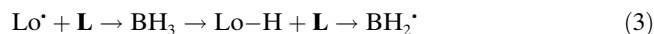


Equation (2) explains the better ability of **1–3** compared to EDB to overcome the oxygen inhibition in FRP. Using camphorquinone (CQ) in visible-light photoinitiating systems under air (diode laser irradiation at 473 nm), efficient processes are only observed with CQ/N-heteroaryl boranes, that is, no polymerization reaction is observed with CQ alone (Figure 5D). This is also in agreement with the hydrogen-abstraction reaction between 3CQ and the boranes that results in the formation of initiating radicals. These results can be worthwhile for selected irradiation conditions that require visible light.

Interestingly, it is found that lophyl radicals ($Lo\cdot$) generated by photolysis of 2,2'-di(*ortho*-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazole (*o*-Cl-HABI) (Scheme 1)^[10a] can abstract hydrogen atoms from N-heteroaryl boranes [Eq. (3)], thus leading to quite efficient *o*-Cl-HABI/N-heteroaryl-borane-initiating systems (Figure 5C).



Scheme 1. $Lo\cdot$ radicals generated from the photolysis of *o*-Cl-HABI.



N-Heteroaryl boranes in thermal initiating systems: As expected from the above results, N-heteroaryl boranes/ Ph_2I^+ have been found to be efficient polymerization-initiating systems for the FRP of TMPTA even at RT and under air (Figure 6A). The polymerization processes are highly exothermic. For N-heteroaryl boranes, the reactivity decreased along the order $2 > 1 > 3$. The same order is found for the oxidation potential (E_{ox} ; Table 1) of the N-heteroaryl boranes investigated here, thereby providing evidence that a

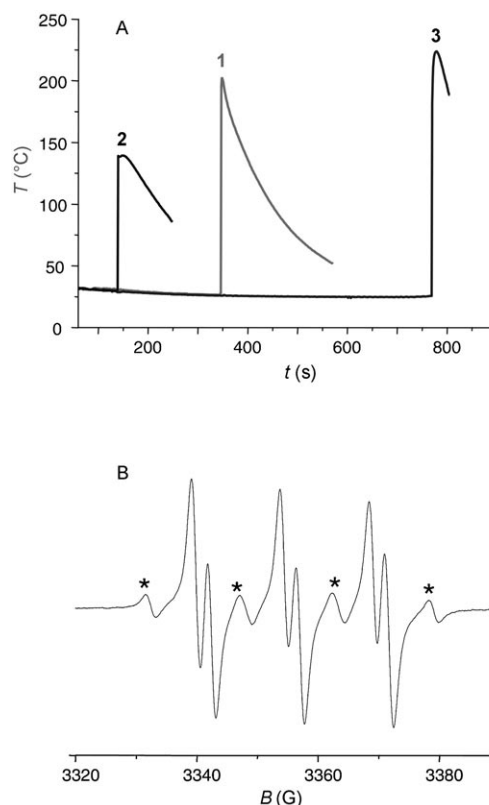
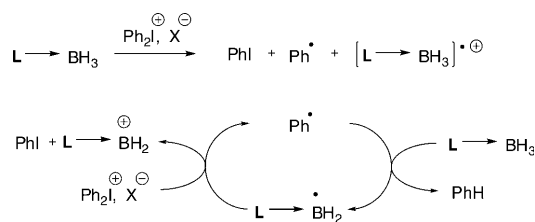


Figure 6. A) Sample temperature versus time for the polymerization of TMPTA initiated by the various N-heteroaryl borane/ Ph_2I^+ couples (1% w/w; under air) at RT. B) ESR spectrum observed in spintrapping experiments (using PBN) for the adduct that results from the $1/Ph_2I^+$ interaction in acetonitrile (the stars indicated an unidentified minor adduct).

redox process is probably involved. In ESR-ST experiments, $Ph\cdot$ are clearly observed ($a_N = 14.6$ G; $a_H = 2.6$ G; Figure 6B) during the organoborane/ Ph_2I^+ interactions, which is in full agreement with a reduction of the iodonium salt. The overall mechanism is depicted in Scheme 2. As already known,



Scheme 2. N-Heteroaryl boranes in thermal initiating systems.

$Ph\cdot$ is an initiating radical.^[13] It can also abstract a hydrogen atom from a N-heteroaryl borane with the concomitant formation of a boryl radical. The boryl is then oxidized by Ph_2I^+ , thereby leading to a chain process with a reformation of $Ph\cdot$. In polymerization under air, the conversion of peroxy radicals into boryl radicals [Eq. (2)] must be also taken into account to explain the observed high efficiency.

Conclusion

In the present paper, the formation, the structure, and the reactivity of an interesting class of radicals derived from N-heteroaryl boranes has been investigated. High rate constants of radical formation through hydrogen abstraction are found to be in agreement with the low B–H BDE of the starting compounds.^[21] The nucleophilic character of the radicals is associated with a high addition rate constant to electron-deficient alkenes (such as acrylates). Some selected examples of applications of N-heteroaryl-borane radicals as polymerization-initiating structures are provided. Their use in organic synthesis will be presented in forthcoming studies as a broader scope of application can be expected.^[22] This can also open perspectives on other types of radicals.

Experimental Section

The investigated borane complexes: The borane complexes **1–3** were synthesized from well-known procedures (the synthesis procedures are given in the Supporting Information); the corresponding aminopyridines (**1'–3'**) were also investigated for comparison. Benzophenone (BP) or camphorquinone (CQ) were used as model photoinitiators (Aldrich). Ethyl dimethylaminobenzoate (EDB; Esacure EDB from Lambert) was chosen as a reference amine coinitiator. 2,2'-Di(*ortho*-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazole (*o*-Cl-HABI) was obtained from Tokyo Chemical Industry (TCI-Europe). Methylacrylate (MA), ethyl vinyl ether (EVE), diphenyl iodonium hexafluorophosphate (Ph₂I⁺), as well as the different alkyl halides, were obtained from Aldrich.

Laser flash photolysis experiments: Nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments were carried out using a Q-switched nanosecond Nd:YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, 9 ns pulses; energy reduced down to 10 mJ, from Powerlite 9010 Continuum) and an analyzing system that consisted of a pulsed xenon lamp, a monochromator, a fast photomultiplier, and a transient digitizer.^[14] *t*Bu–O[•] are easily generated at 355 nm by the direct cleavage of di-*tert*-butylperoxide.^[14b]

ESR spin-trapping experiments: This ESR technique (ESR-ST) is recognized as a powerful means for the identification of radical centers.^[15] The radicals were generated under the polychromatic light exposure of a Xe–Hg lamp (Hamamatsu, L8252, 150 W) of BoCs in di-*tert*-butyl peroxide/ acetonitrile (50:50); 6 mm quartz cylindrical ESR tubes were used and the samples were argon purged 15 min prior to measurements. The irradiation was carried out inside the cavity (TE102) of the spectrometer through a filter to cut off the light below 310 nm. The generated radicals were trapped by phenyl *N*-*tert*-butyl nitron (PBN). The ESR spectra simulations were carried out with WINSIM software.^[16]

Redox potentials and DFT calculations:^[17] See the Supporting Information.

Photopolymerization experiments: For film-polymerization experiments, a given photoinitiator (PI) was dissolved into a bulk formulation based on trimethylolpropane triacrylate (TMPTA from Cytec).^[18] The laminated films (20 μm thick) were deposited on a BaF₂ pellet and irradiated with polychromatic light (Xe–Hg lamp, Hamamatsu, L8252, 150 W). The evolution of the double-bond content was followed by real-time FTIR spectroscopy (Nexus 870, Nicolet) at RT. These experiments were carried out both in laminated and under air conditions.^[19] A weak stable turbidity was noted in TMPTA polymerization experiments.

Thermal polymerization experiments: The polymerization was carried out in a pillbox for a sample of 1 g. The progress of the exothermic polymerization was followed by monitoring the sample temperature using a thermocouple connected to a DaqPro-5300 (resolution 0.1 °C) instrument. A magnetic stirrer was in contact with the pillbox to ensure a good homogeneity of the sample. The addition of the organoboranes into the

formulation corresponded to time $t = 0$ s. As most polymerization reactions rapidly take place with the release of a large amount of heat, it has been shown^[20] that the increase of the temperature is directly proportional to the monomer conversion. However, as the setup used here is not adiabatic, the relationship between the conversion and the temperature is only valid for the first steps of the polymerization process.

- [1] a) V. P. J. Marti, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1613–1621; b) J. A. Baban, V. P. J. Marti, B. P. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1349–1352; c) J. A. Baban, V. P. J. Marti, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1723–1733; d) J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1224–1226; e) K. M. Johnson, J. N. Kirwan, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1125–1132; f) J. R. M. Giles, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 743–755; g) J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1607–1611; h) J. N. Kirwan, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 539–550; i) I. G. Green, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1597–1606; j) M. Lucarini, G. F. Pedulli, L. Valgimigli, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4309–4313; k) M. Lucarini, G. F. Pedulli, L. Valgimigli, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1161–1164.
- [2] J. C. Walton, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1754–1756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1726–1728.
- [3] a) J. C. Walton, A. J. McCarroll, Q. Chen, B. Carboni, R. Nziengui, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5455–5463; b) B. Carboni, L. Monnier, *Tetrahedron* **1999**, 55, 1197–1248.
- [4] B. P. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 25–35.
- [5] J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1195–1200.
- [6] a) P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8350–8360; b) P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4648–4653; c) J. Hioe, A. Karton, J. M. L. Martin, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6861–6865.
- [7] a) S. H. Ueng, M. Makhlof Brahmī, E. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10082–10083; b) A. Solovyev, S-H. Ueng, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2998–3001; c) S-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3002–3005.
- [8] a) S. H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11256–11262; b) T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, 28, 4252–4253.
- [9] J. C. Walton, M. Makhlof Brahmī, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2350–2358.
- [10] a) J. Lalevée, N. Blanchard, A.-C. Chany, M. A. Tehfe, X. Allonas, J. P. Fouassier, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 986–993; b) J. Lalevée, M. A. Tehfe, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2008**, 41, 9057–9062.
- [11] a) B. Sheeller, K. U. Ingold, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 480–486; b) M.-A. Tehfe, M. Makhlof Brahmī, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, 43, 2261–2267.
- [12] a) J. V. Crivello, *Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed. (Ed.: G. Bradley), Wiley, New York, **1998**; b) J. V. Crivello, *Ring-Opening Polymerization* (Ed.: D. J. Brunelle), Hanser, Munich, **1993**; c) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 1059–1065; d) J. P. Fouassier, *Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring*, Hanser, Munich, **1995**.
- [13] J. Lalevée, X. Allonas, J. P. Fouassier, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4326–4334.
- [14] a) J. Lalevée, X. Allonas, J. P. Fouassier, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9613–9621; b) J. Lalevée, B. Graff, X. Allonas, J. P. Fouassier, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 6991–6998.
- [15] a) P. Tordo, *Spin-Trapping: Recent Developments and Applications in Electron Spin Resonance, Vol. 16* (Eds.: N. M. Atherton, M. J.

- Davies, B. C. Gilbert), RSC, Cambridge, **1998**; b) C. F. Chignell, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 301–308; c) Y. Kotake, K. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 394–399; d) A. Criqui, J. Lalevée, X. Allonas, J.-P. Fouassier, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2223–2231.
- [16] D. R. Duling, *J. Magn. Reson. Ser. B* **1994**, *104*, 105–112.
- [17] a) Gaussian 03, Revision B2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**; b) J. B. Foresman, A. Frisch in *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1996**.
- [18] a) J. Lalevée, X. Allonas, S. Jradi, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1872–1879; b) J. Lalevée, L. Zadoina, X. Allonas, J. P. Fouassier, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **2007**, *45*, 2494–2502; c) J. Lalevée, M. El-Roz, X. Allonas, J. P. Fouassier, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **2008**, *46*, 2008–2014.
- [19] M. El-Roz, J. Lalevée, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8725–8732.
- [20] a) J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **2009**, *47*, 5639–5651; b) J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **2009**, *47*, 1825–1835; c) R. Souane, M. A. Tehfe, J. Lalevée, D. Gïgmes, J. P. Fouassier, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1441–1445.
- [21] During the writing of the manuscript, a paper (ref. [6c]) reported theoretical data on the hydrogen-abstraction ability expected in various substituted boranes. For one of them (**1**), a good agreement with our results is noted.
- [22] O. Back, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem. Biol.* **2010**, *2*, 369–373.

Received: May 24, 2010
Published online: September 28, 2010

Partie II : la photopolymérisation cationique

1. Rappel sur la photopolymérisation cationique :

En raison de leur domaine d'application très répandu (revêtements, encres d'imprimerie...), les processus de polymérisation cationique (amorçés par voie thermique et/ou photochimique) ont connu de très grands développements ces dernières années [1,2].

Les sels d'onium [3], citons à titre d'exemple le diaryliodonium ou le triarylsulfonium, sont bien connus comme photoamorçeurs cationiques très efficaces (*Schéma 1*). Ils ont été largement étudiés dans la littérature. D'autres photoamorçeurs cationiques ont aussi été développés même si leur utilisation reste faible [4,5].

La principale caractéristique de la polymérisation cationique est son insensibilité vis-à-vis de l'oxygène ainsi que son caractère vivant. En effet, les carbocations ne réagissent pas entre eux. Ils sont aussi insensibles à O₂. La polymérisation, une fois amorcée, pourra ainsi se poursuivre jusqu'à consommation totale du monomère. Cependant, des impuretés ou des composés nucléophiles présents dans le milieu sont responsables, en pratique, d'une terminaison plus précoce. L'inconvénient du système cationique reste en général sa faible réactivité par rapport au système radicalaire.

Généralement, l'utilisation des sels de diaryliodonium (*Schéma 1*) a été limitée en raison de leur faible absorption dans le domaine des longueurs d'onde d'émission des lampes usuelles (ces composés sont caractérisés par une bande d'absorption pour $\lambda < 320$ nm) [6-9,10a].

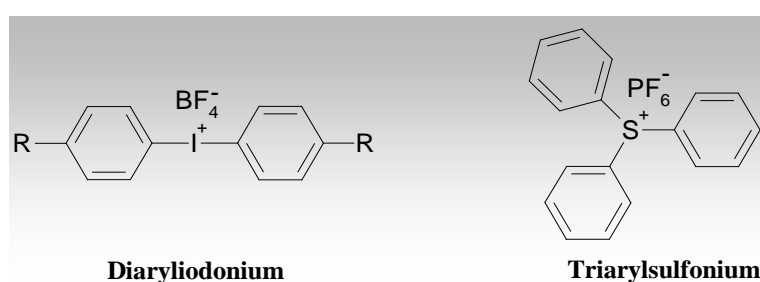


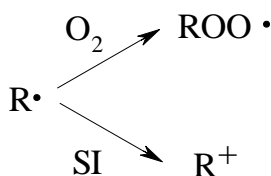
Schéma 1.

Le décalage de la sensibilité spectrale de ces composés vers le rouge a toujours représenté pour les chercheurs un challenge à relever. Malgré les efforts déployés, la modification chimique des sels d'iodonium (*SI*) ainsi que l'utilisation de photosensibilisateurs *PS* agissant par transfert d'électron et/ou d'énergie n'ont pas réellement abouti [10-13]. Un autre mode de sensibilisation a été

l'utilisation de photoamorceurs radicalaires classiques [14,15]. Ces systèmes forment des radicaux sous irradiation lumineuse, ces derniers se font alors oxyder par les sels d'iodonium pour générer un cation dans le milieu qui sera alors l'espèce amorçante. Ce mécanisme est appelé une polymérisation cationique sensibilisée par les radicaux. Dans ce mécanisme, le système devient sensible à l'oxygène de part l'existence de radicaux primaires dans le milieu réactionnel.

La photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux est appelée Free-Radical-Promoted Cationic Polymerization (**FRPCP**) en littérature anglo-saxonne. Des applications de ce mode se sont révélées intéressantes. Le changement de photoamorceur (**PA**) permet de changer les radicaux formés ainsi que le spectre d'absorption du système amorceur. Ceci a été réalisé par l'utilisation des benzoïne éthers ou phosphine oxydes par exemple. Il est à noter que la nature du radical généré par coupure (type I) ou par arrachement d'hydrogène (type II) a alors une grande influence sur l'efficacité de la polymérisation. Notre attention a donc été portée sur la recherche de nouveaux radicaux oxydables [1,16,17].

Ce processus de sensibilisation peut être prometteur pour l'élaboration de systèmes sous lumière visible [18]. L'inconvénient de ce processus est sa sensibilité envers l'oxygène. En effet, la réaction d'addition des radicaux libres sur l'oxygène est souvent efficace (proche de la constante de vitesse de diffusion [19]) ce qui est en compétition avec l'oxydation de ces structures.



Les réactions de polymérisation cationique sont alors ralenties sous air. Il a été montré récemment que l'efficacité en **FRPCP** dans les systèmes cétone/**SI** diminue d'une façon dramatique sous air [16].

2. Mécanisme de la photopolymérisation cationique :

Les photoamorceurs cationiques donnent lors d'une photolyse des acides (*Schéma 2*). La présence de donneur d'hydrogène est nécessaire. Ces acides sont capables d'amorcer la polymérisation cationique de monomères qui ne polymérisent pas par voie radicalaire (Epoxy...).

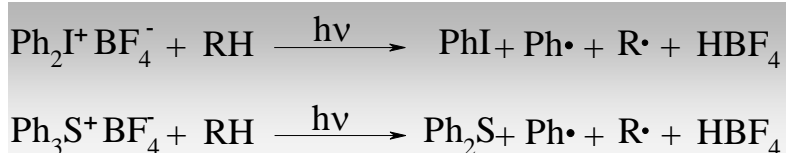


Schéma 2. Mécanisme de formation d'acide sous irradiation.

L'utilisation des méthodes de sensibilisation décrites précédemment est resumée **Schéma 3**. Dans ce cas R^+ est l'espèce amorçante [20]. Ceci permet de s'adapter à la plupart des conditions d'amorçage (irradiation et source lumineuse).

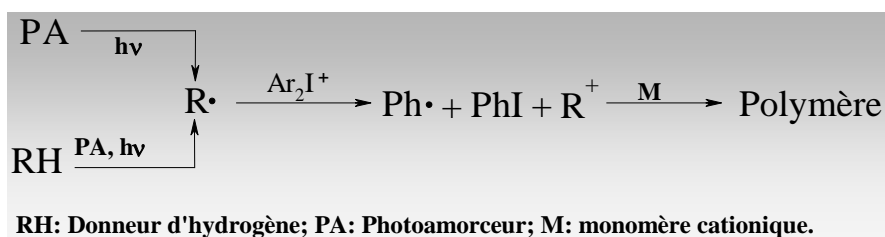


Schéma 3. Mécanisme de la photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (**FRPCP**).

La recherche de co-amorceurs ou photoamorceurs moins sensibles à l'oxygène et générant des radicaux oxydables a été un des objectifs principaux de notre étude.

Références

- [1] Yagci Y., Reetz I., *Progr. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1485.
- [2] Bi Y., Neckers D.C., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3683.
- [3] Crivello J.V., *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 62, 1.
- [4] Yagci Y., Schnabel W., *Macromol. Symp.* **1994**, 85, 115.
- [5] Meier K., Zweifei H.J., *J. Radiat. Curing*, **1986**, 13, 26.
- [6] Fouassier J.P., "Photoinitiation Photopolymerization and photocuring, Hanser Publishers", Munich, New York, **1995**.
- [7] Fouassier J.P., "Radiation curing in Polymer Science and Technology : Fundamentals and Methods", Eds., Fouassier J.P., Rabek J.F., Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 1, 49.
- [8] Fouassier J.P., Ed., Researchsignpost, "Photochemistry and UV Curing", Trivandrum India, **2006**.
- [9] Crivello J.V., "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization", 2nd Ed.; Bradley G., New York, **1998**.
- [10] a) Crivello J.V., "Ring-Opening Polymerization", Brunelle D.J., Ed.; Hanser: Munich, **1993**; b) Crivello J.V., Lam J.H.W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1979**, 17, 1059 ; c) Crivello J.V., Lee J.L., *Macromolecules*, **1981**, 14, 1141.
- [11] a) Chatgililoglu C., Guerrini A., Lucarini M., Pedulli G.F., Carrozza P., Da Roit G., Borzatta V., Lucchini V., *Organometallics*, **1998**, 17, 2169; b) Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S., Prystansky R.E., Kopylets V.I., Timokhin V.I., Chatgililoglu C., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2912.
- [12] Lalevée J., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, ASAP article.
- [13] Pappas S.P., Pappas B.C., Gatechair L.R., Jilek J.H., Schnabel W., *Polymer photochemistry*, **1984**, 5, 1.
- [14] Ledwith A., *Polymer*, **1978**, 19, 1217.
- [15] Lalevée J., Dirani A., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 3042.
- [16] a) Crivello J.V., Sangermano M., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem*, **2001**, 39, 343 ; b) Allen N.S., *J. Photochem. Photobio. A. Chem*, **1996**, 100, 101.
- [17] Arsu N., Hizai G., Yagci Y., *Macromol. Reports*, **1995**, 1257.
- [18] El-Roz M., Lalevée J., Morlet-Savary F., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 7369.

[19] a) Ingold K.U., *Acc. Chem. Res.*, **1969**, 2, 1; b) Font-Sanchis E., Aliaga C., Bejan E.V., Cornejo R., Scaiano J.C., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 3199.

[20] Reetz I., Bacak V., Yagci Y., *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 19, 198.

Chapitre I : Polymérisation cationique amorcée par un système basé sur le Titanocène

Une sensibilisation efficace des réactions de polymérisation cationique sous air apparaît encore aujourd'hui comme un défi. Jusqu'à ce jour, les systèmes efficaces utilisant des sources visibles (lampe Xénon, laser visible) sont plutôt rares. Un nouveau système pour la polymérisation sous air de résines cationiques sous lumière visible est ici présenté. Ce système est basé sur un photoamorceur radicalaire (un titanocène : bis(cyclopentadiényl)bis[2,6-difluoro-3-(1-pyrryl)phényl]titanium **Ti**), un silane (tris(triméthylsilyl)silane TTMS) et un sel d'onium (**SI**) (diphényliodonium hexafluorophosphate). La forte absorption dans le visible de **Ti** ainsi que le faible potentiel d'ionisation des radicaux silyles nous ont incité à étudier de tels systèmes pour la polymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (mode appelé FRPCP) (**Ti** est caractérisé par une forte absorption de 400 à 500 nm; $\epsilon > 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ce système sera aussi étudié pour la polymérisation sous irradiation solaire.

L'originalité de notre approche a consisté à introduire le tris(triméthylsilyl)silane (TTMS) dans le système **Ti/SI** (*Schéma 1*) pour obtenir une photopolymérisation cationique efficace sous irradiation visible en conditions douces et sous air en utilisant le monomère (3,4-époxy cyclohexane méthyl 3,4 - époxy cyclohexylcarboxylate **EPOX**).

Dans ce chapitre, les radicaux libres formés seront caractérisés grâce à différentes techniques (photolyse laser éclair (**LFP**), Résonance Paramagnétique Electronique (**RPE**)). De même, ces techniques ont été utilisées pour une meilleure compréhension de l'efficacité de ces systèmes sous air. Les mécanismes associés aux radicaux formés ont pu être mis en évidence. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier **RT-FTIR**.

1. Composés étudiés :

Les composés étudiés sont représentés dans le *Schéma 1* : Bis(cyclopentadiényl)bis[2,6-difluoro-3-(1-pyrryl)phényl]titanium (**Ti** ou Irgacure 784) (Ciba – Bale); tris(triméthylsilyl)silane (TTMS) et le diphényliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+) (Aldrich). Le monomère (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX** ou UVACURE 1500) a été obtenu de Cytec. Ils sont utilisés avec la meilleure pureté disponible.

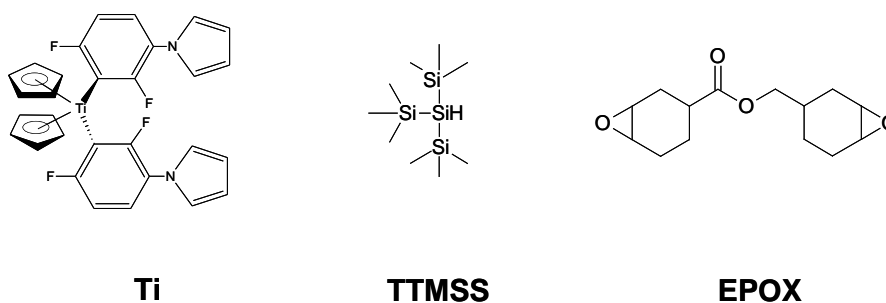


Schéma 1.

2. Efficacité en photopolymérisation du système Ti/TTMSS/Ph₂I⁺ :

La *Figure 1* montre que le système Ti/TTMSS/Ph₂I⁺ est très efficace pour la photopolymérisation d'une résine époxy. On peut noter que la polymérisation est meilleure sous air qu'en laminé: il s'agit d'un comportement inhabituel. La vitesse de polymérisation et la conversion finale (pour t = 400s) sous air sont plus élevées qu'en laminé. La conversion Si-H est également plus importante sous air: cela démontre que cette conversion Si-H est directement liée à l'efficacité globale du processus de polymérisation (voir après le mécanisme).

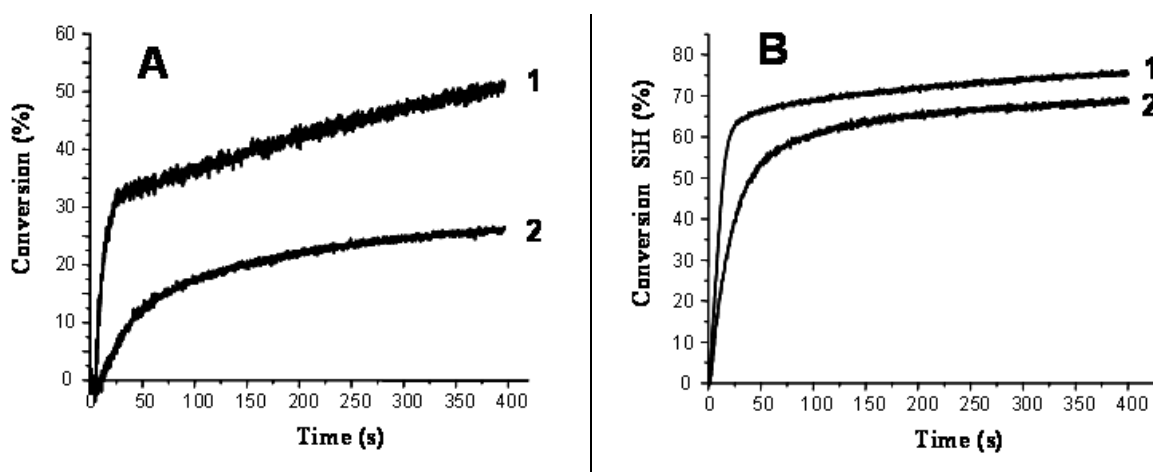


Figure 1. (A) Cinétiques de photopolymérisation du (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX) pour une irradiation avec une lampe xénon ($\lambda > 390$ nm) en présence du système amorceur bis(cyclopentadiényl)bis[2,6-difluoro-3-(1-pyrryl)phényl]titanium (Ti)/ tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS)/ diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph₂I⁺) (0.1 %/5 %/ 1% w/w). (B) Conversion Si-H. (1) sous air et (2) en laminé.

L'efficacité du système proposé est renforcée en augmentant la concentration en TTMSS en accord avec le rôle crucial joué par ce composé [1]. La présence de TTMSS est en effet très

importante car le système de référence $\text{Ti}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ ne fonctionne pas sous air (*Figure 2*). Un comportement similaire est observé pour l'irradiation avec la diode laser à 405 nm. Le nouveau système proposé est aussi plus efficace que d'autres systèmes reportés récemment [2].

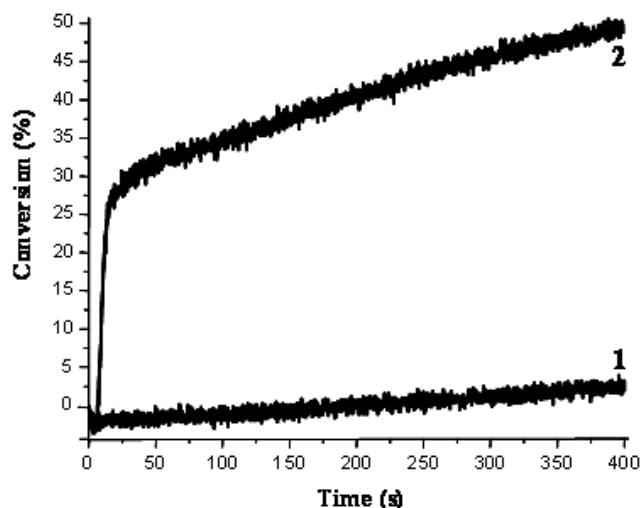


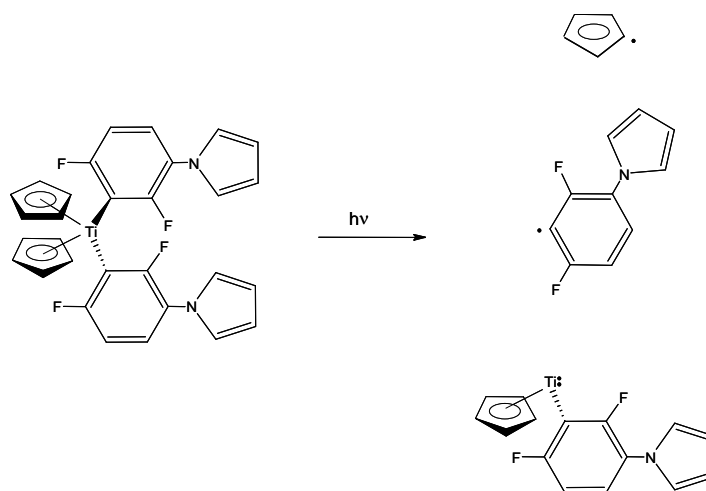
Figure 2. Comparaison des cinétiques de photopolymérisation sous air du (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX) pour une irradiation avec une lampe xénon ($\lambda > 390$ nm) en présence de différents systèmes photoamorceurs: (1) $\text{Ti}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (0.1 %/1% w/w); (2) $\text{Ti}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (0.1 %/5 %/ 1% w/w).

De manière intéressante, un blanchiment du film contenant le système amorceur $\text{Ti}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ est noté en cours de polymérisation [1]. Cela peut être utile pour les applications nécessitant des revêtements incolores par exemple. Des expériences préliminaires utilisant une irradiation solaire ont aussi été effectuées. Même par un temps nuageux, une irradiation sous air de l'échantillon pendant 20 minutes est suffisante pour obtenir une surface sèche au touché, cette couche est de plus incolore.

3. Mécanismes réactionnels :

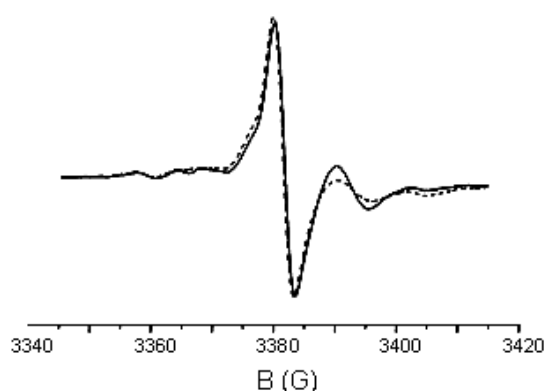
Les mécanismes associés à la photolyse des dérivés de titanocène ont été étudiés dans différents travaux [3-5]. Dans le cas du bis (η^5 -méthylcyclopentadienyl) bis (pentafluorophenyl) titanium (Ti^*), il a été suggéré [3,5] que lors de l'irradiation lumineuse, deux ligands du complexe sont enlevés conduisant à un biradical centré sur le titane, un radical cyclopentadiényle Cp^\bullet et un radical aryle Ar^\bullet . Un processus en plusieurs étapes a été suspecté. Le produit de recombinaison (η^5 -méthylcyclopentadiényl pentafluorophényle) représente alors le produit principal de la photolyse.

Comme étudié par RPE-ST dans [4], l'irradiation de **Ti** conduit au même comportement que pour **Ti'** : on a alors formation de Cp^\bullet et Ar^\bullet (*Schéma 2*). Un biradical centré sur le **Ti** devrait également être généré de façon concomitante.



*Schéma 2. Mécanisme proposé pour la photolyse de **Ti**.*

Compte tenu de la très faible efficacité de $\text{Ti}/\text{Ph}_2\text{I}^+$, on peut supposer que les radicaux formés lors de la photolyse de **Ti** (Cp^\bullet , Ar^\bullet) ne permettent pas un processus de **FRPCP**. Un signal RPE est observé pendant l'irradiation de **Ti** ($g = 1,978$). Cette espèce peut être attribuée à un radical centré sur le titane [3,6]. L'ajout de TTMSS ne conduit pas à une diminution significative du spectre RPE de cette espèce mettant en évidence une faible interaction de ce radical sur le titane avec le TTMSS (*Figure 3*).



*Figure 3. Spectre RPE obtenu sous irradiation de **Ti** dans le tert-butylbenzène: (ligne continue : sans TTMSS) ; (ligne pointillée : avec $[\text{TTMSS}] = 0,05 \text{ M}$).*

Des expériences de RPE-ST sous irradiation visible (lampe Xénon; $\lambda > 400 \text{ nm}$) du système **Ti**/TTMSS montrent clairement la formation du radical tris(triméthylsilyl)silyle $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$: le produit

d'addition est caractérisé par des constantes de couplage hyperfin (hfc) $a_H = 5,5 \text{ G}$; $a_N = 15,2 \text{ G}$ en excellent accord avec les données de la littérature (**Figure 4**) [7].

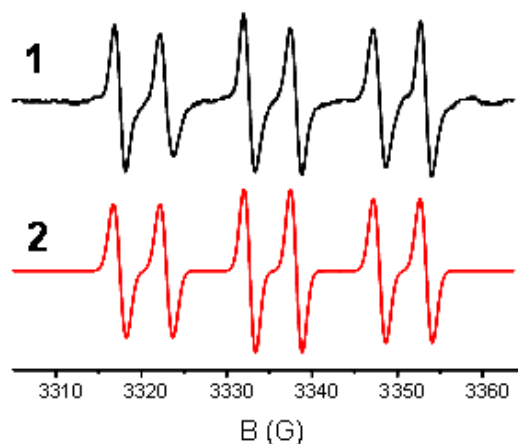


Figure 4. Spectre RPE Spin Trapping (1) obtenu par irradiation de **Ti/TTMSS** sous lumière visible (irradiation avec la lampe Xénon ; $\lambda > 400 \text{ nm}$) ; (2) Spectre simulé ; PBN 0,05 M.

Contrairement aux expériences RPE-ST sur le **Ti** seul [4], les radicaux centrés sur le carbone Cp^\bullet et Ar^\bullet ne sont pas observés en présence de TTMSS. Il s'agit d'une forte indication que ces espèces réagissent par arrachement d'hydrogène avec le silane pour former des radicaux silyles (**Schéma 3**).

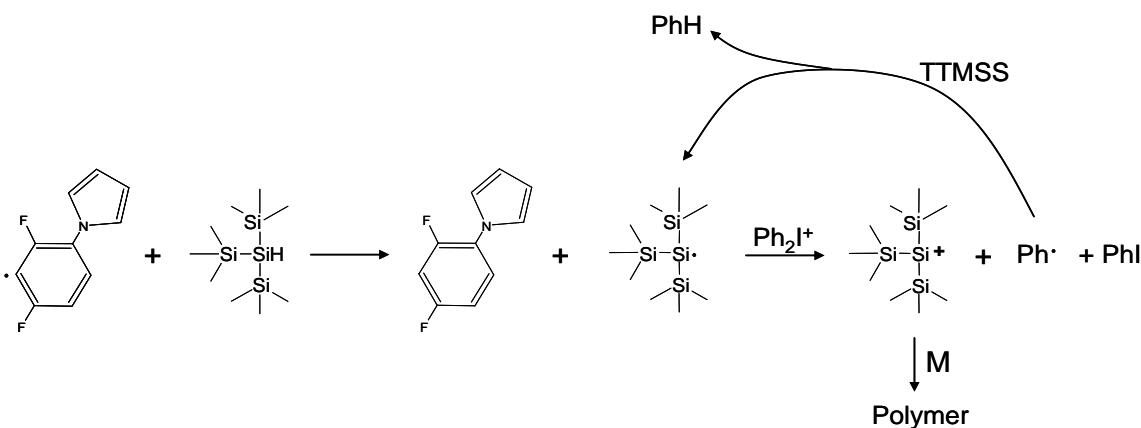


Schéma 3. Mécanisme pour le processus de **FRPCP**.

Le radical tris(triméthylsilyle)silyle est facilement oxydé par Ph_2I^+ avec une constante de vitesse de $2,6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ conduisant à la formation d'un cation silylium qui peut amorcer le processus de polymérisation cationique comme indiqué dans les systèmes camphocquinone/silane/SI [2]. Cette constante de vitesse est similaire ou supérieure à celles observées précédemment pour les radicaux benzoyles, phosphinoyles ou cétyles (10^5 - $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [8]. Le potentiel d'ionisation de $(\text{TMS})_3\text{Si}^\bullet$

(calculé en phase gaz) est faible (6.36 eV) [2]. Le Ph^\bullet formé lors de la réduction de Ph_2I^+ devrait également réagir avec TTMSS pour former un nouveau radical silyle. Cette dernière réaction contribue à la grande conversion observée pour la formation Si-H lors de la photopolymérisation (*Figure 1*).

Dans les expériences de photolyse laser éclair, les spectres d'absorption transitoire obtenus (*Figure 5*) révèlent uniquement un photoblanchiment entre 350-550 nm avec deux bandes correspondant aux absorptions maximales de l'état fondamental (395 nm; 462 nm). L'ajout de TTMSS ne révèle aucun nouveau transitoire. Cela peut être attribué aux faibles coefficients d'extinction des radicaux silyles pour $\lambda > 350$ nm [9].

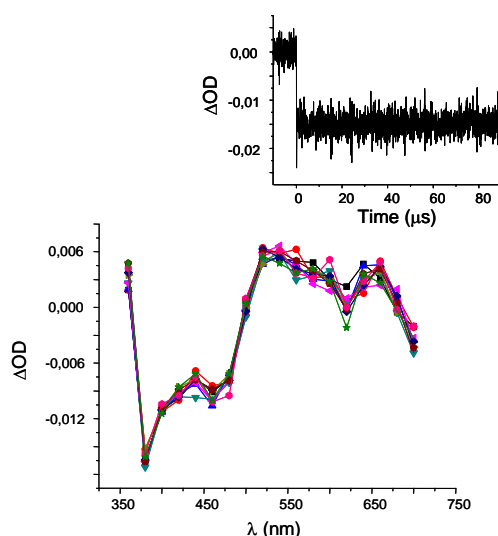


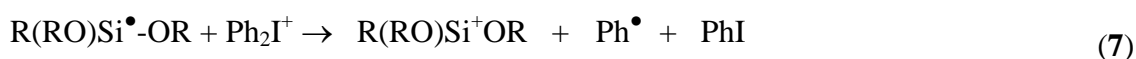
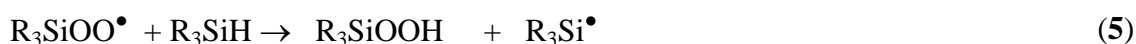
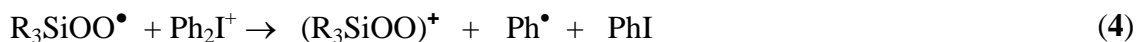
Figure 5. Spectres d'absorption transitoire après irradiation à 355 nm de Ti. Le premier spectre est obtenu à $t = 0$ puis délai de 8,5 μs entre deux spectres consécutifs. Insert : cinétique observée à 400 nm.

Dans les conditions aérées, les radicaux centrés sur le carbone générés lors de la photolyse de **Ti** sont facilement convertis en radicaux peroxydes (*réaction 1*) puis en radicaux silyles par arrachement d'hydrogène avec TTMSS (*réaction 2*): c'est le comportement général des peroxydes [7,10]. Ces réactions expliquent la conversion plus élevée de la formation Si-H dans les conditions aérées par rapport aux conditions laminés lors de la photopolymérisation.



Dans des travaux précédents sur les radicaux silyles [2,11-12], les expériences LFP ont démontré que les radicaux silyles sont aussi fortement désactivés par l'oxygène (la constante de vitesse est environ : $3\text{-}4 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) et forment des radicaux peroxydes $\text{R}_3\text{SiOO}^\bullet$ (*réaction 3*). Le

radical silylperoxy réagit également avec Ph_2I^+ (**réaction 4**) (avec une constante de vitesse $k = 9.6 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{Ph}_3\text{SiOO}^\bullet$) [2]. Un réarrangement rapide du silylperoxy a été également mis en évidence dans [7]: il permet la reformation d'un radical silyle (**réaction 6**) qui peut également être oxydé par Ph_2I^+ (**réaction 7**).



Les **réactions 1 et 3** ne sont pas réversibles et permettent la consommation de l'oxygène dans le milieu. Les radicaux silyles sont formés dans les **réactions 2, 5 et 6**. Les espèces d'amorçage cationique sont créées par oxydation des radicaux peroxy (**réaction 4**) et des radicaux silyles (**réactions 7 et 8**) par Ph_2I^+ . Les **réactions 3 et 8** sont probablement en concurrence.



Le système **Ti**/TTMSS/sel de triarylsulfonium (Ph_3S^+) ne conduit pas à un processus efficace: Ph_3S^+ ne subit pas de réduction en raison d'un potentiel de réduction plus défavorable que pour les sels d'iodonium. Les potentiels de réduction de Ph_2I^+ et Ph_3S^+ sont d'environ -0,2 et -1,1 V, respectivement [2]. Il sera donc plus difficile d'oxyder les silyles avec Ph_3S^+ .

4. Conclusion :

Par rapport aux systèmes précédents proposés pour le mode FRPCP, la nouvelle combinaison **Ti**/TTMSS/sel de diphenyliodonium a montré une excellente performance sous air et sous irradiation visible [2,11-13]. Cette particularité devrait être très intéressante pour des applications pratiques. Ce système ouvre une voie, soit à i) effectuer la photopolymérisation cationique sous air et de sensibiliser la réaction dans une gamme de longueurs d'ondes visibles pour les applications du Radiation Curing ou ii) utiliser la lumière laser dans le domaine de laser imaging pour la conception de matériaux photopolymérisables 3D, photopolymères à grande vitesse, des éléments optiques holographiques, l'enregistrement holographique et les supports de stockage où le faible retrait des polymères cationiques pourrait être un avantage. Les applications extérieures pourraient également être prometteuses. Le développement d'autres systèmes construits sur la chimie originale des radicaux silyles a été poursuivi dans la suite de cette thèse.

Références

- [1] Tehfe M.A., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8669.
- [2] Lalevée, J.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2008.
- [3] Klingert, B.; Roloff, A.; Urwyler, B.; Wirz, J.; *Helv. Chim. Acta*, **1988**, 71, 1858.
- [4] Criqui, A.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, 209, 2223.
- [5] Roloff, A. ; Meier, K. ; Riediker, M. *Pure & Appl. Chem.*, **1986**, 58, 1267.
- [6] Grishin, D.F.; Ignatov, S.K.; Shchepalov, A.A.; Razuvaev, A.G. *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, 18, 271.
- [7] Lalevée, J.; Blanchard, N.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. *J. Organomet. Chem.*; **2008**; 693, 3643.
- [8] a) Ledwith, A. *Polymer*, **1978**, 19, 1217-1219; b) Yagci, Y.; Ledwith, A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1988**, 26, 1911; c) Baumann, H.; Timpe, H.J. *Z. Chem.*, **1984**, 24, 18; d) Dursun, C.; Degirmenci, M.; Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N.J. *Polymer*, **2003**, 44, 7389; e) Yagci, Y.; Kminek, I.; Schnabel, W. *Polymer*, **1993**, 34, 426; f) Bi, Y.; Neckers, D.C., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3683.
- [9] Chatgialoglu, C. in “*Organosilanes in Radical Chemistry*”. John Wiley & Sons, **2004**.
- [10] Alfassi, Z. *Peroxy Radicals*, Wiley-CH, **1997**, Chichester.
- [11] Lalevée, J.; Blanchard, N.; El-Roz, M.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. *Macromolecules*, **2008**, 41, 4180.
- [12] El-Roz, M.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. en cours de publication.
- [13] a) Lalevée, J.; Dirani, A.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 3042 ; b) Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 469, 298.

Chapitre II : Polymérisation cationique amorcée par un système basé sur les Acridinediones

Les Acridinediones (**AD**) sont des colorants présentant une bonne absorption pour $\lambda > 400$ nm. Ils sont utilisés pour la première fois ici dans des systèmes photoamorceurs pour la photopolymérisation cationique de monomères époxy. Pour une bonne polymérisation sous air, les acridinediones seront combinées avec des silanes qui ce sont déjà révélés très efficaces dans ces conditions [1]. Les mécanismes impliqués dans les systèmes à trois composants : acridinedione (**AD**)/silane (R_3Si-H)/diphényliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+) seront étudiés par des expériences de photolyse laser éclair (LFP) et la résonance paramagnétique électronique (RPE-ST).

1. Acridinediones étudiées :

Les composés étudiés sont représentés dans le *Schéma 1* (les colorants 3,4,6,7,9,10-hexahydro-(1,8) (2H, 5H) acridinediones ayant des substituants différents sur l'azote et sur la position-9 ont été préparés : **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**). Ces composés ont été synthétisés au laboratoire de chimie organique en collaboration avec le Dr. Nicolas Blanchard.

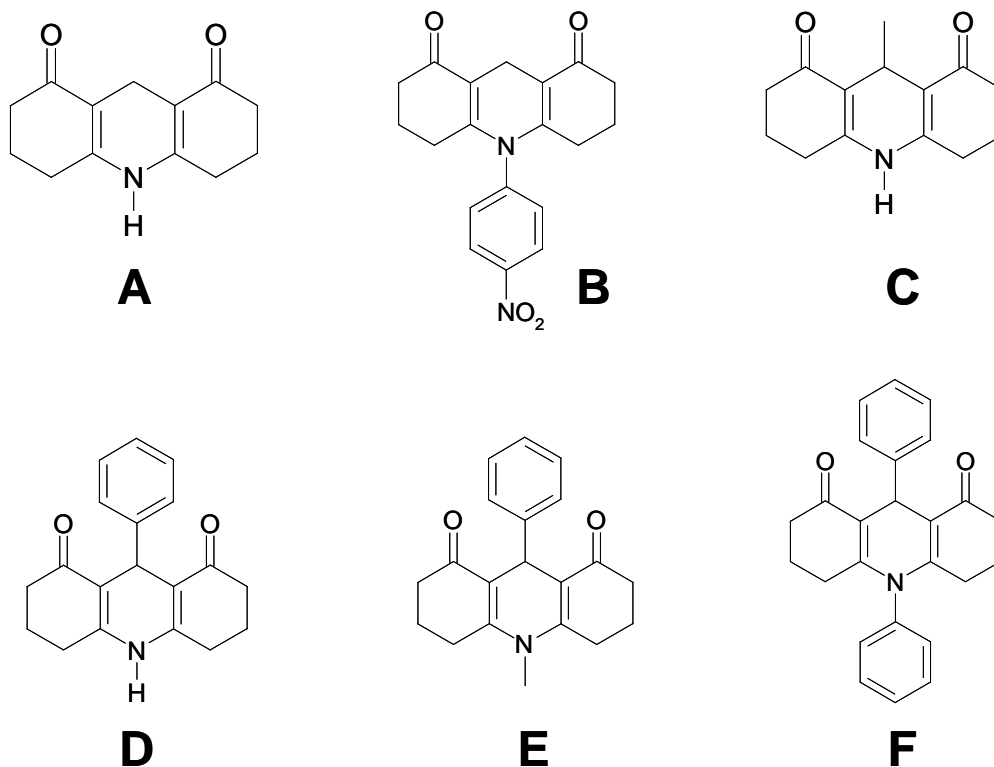


Schéma 1.

2. Les acridinediones dans les systèmes photopolymérisables :

En raison de leurs spectres d'absorption (**Figure 1A**), les **ADs** sélectionnées permettent une forte absorption du spectre d'émission de la lampe xénon mais aussi d'une diode laser (405 nm). La bande d'absorption $\pi\pi^*$ autour de 380 nm correspond à une transition HOMO \rightarrow LUMO (**Figure 1B**) et présente un caractère de transfert de charge important entre l'azote hétérocyclique (dans l'HOMO) et les carbonyles (dans la LUMO) (**Figure 1B**).

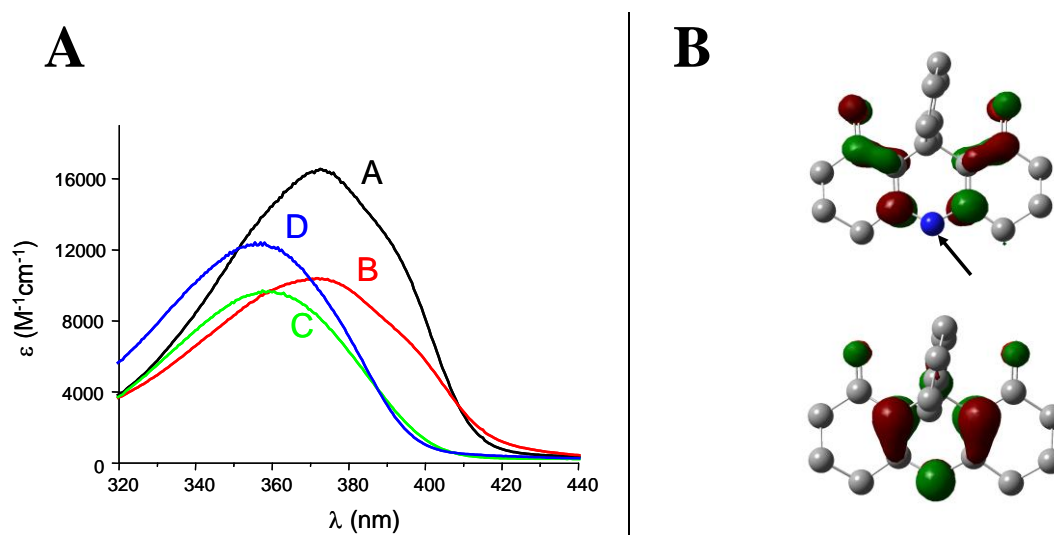


Figure 1. (A) Spectres d'absorption UV-visible des **ADs** dans l'acétonitrile. (B) Orbitale moléculaire la plus haute occupée (en bas) et la plus basse vacante (en haut) associées à la transition électronique HOMO \rightarrow LUMO (DFT/MPW1PW91/6-31+G*) pour **D** (l'azote est indiqué par une flèche).

De nombreuses combinaisons **AD**/tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS)/ Ph_2I^+ ont été étudiées et les cinétiques de conversion en fonction du temps du (3,4-époxy-cyclohexane)méthyl 3,4 - époxy-cyclohexylcarboxylate (**EPOX**) avec différentes sources d'irradiation sont représentées dans les **Figures 2-3**. Toutes ces expériences ont été effectuées sous air.

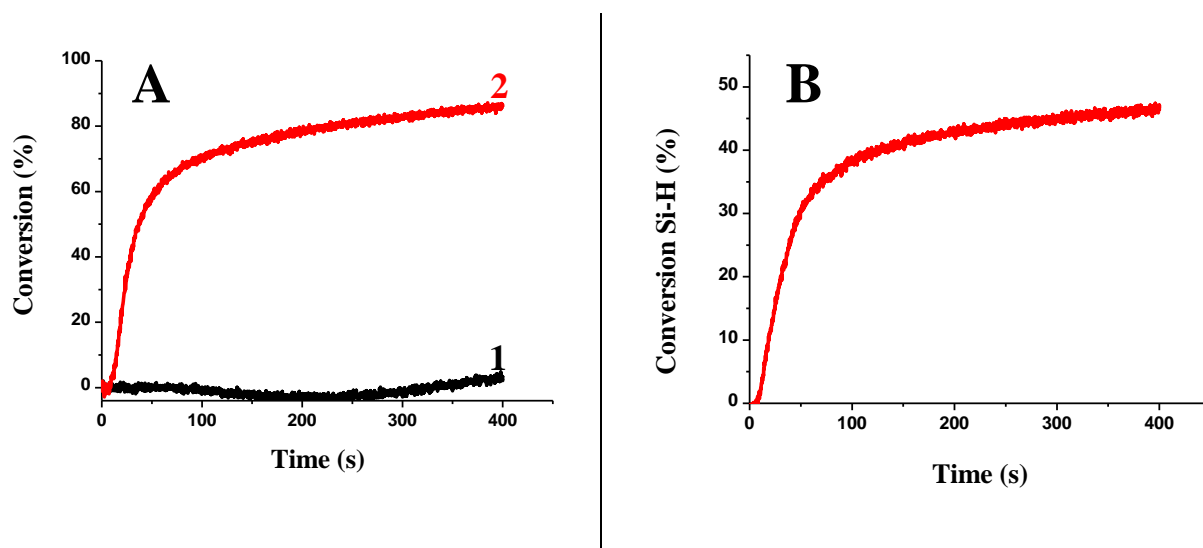


Figure 2. (A) Cinétiques de photopolymérisation sous air du (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4 - époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX) pour une irradiation avec une lampe xénon ($\lambda > 390$ nm) en présence de (1) D/Ph_2I^+ (3%/2% w/w); (2) $D/TTMSS/Ph_2I^+$ (3%/3%/2% w/w); (B) : Conversion Si-H pour (2).

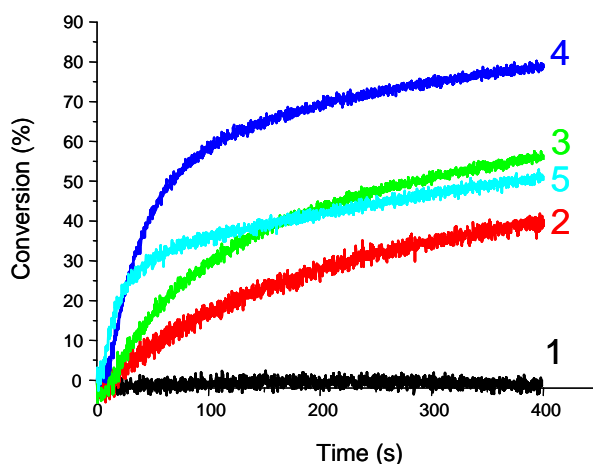


Figure 3. Cinétiques de photopolymérisation sous air du (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4 - époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX) pour une irradiation avec une LED ($\lambda = 366$ nm) en présence de (1) D/Ph_2I^+ (3%/2% w/w); (2) $A/TTMSS/Ph_2I^+$ (3%/3%/2% w/w); (3) $C/TTMSS/Ph_2I^+$ (3%/3%/2% w/w); (4) $D/TTMSS/Ph_2I^+$ (3%/3%/2% w/w); (5) $E/TTMSS/Ph_2I^+$ (3%/3%/2% w/w).

Les vitesses de polymérisation ainsi que les conversions finales sont reportées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Vitesses de polymérisation et conversions finales à $t = 400$ s en présence de **AD/Ph₂I⁺** (3%/2% w/w) et **AD/TTMSS/Ph₂I⁺** (3%/3%/2% w/w) comme systèmes photoamorceurs pour différentes conditions d'irradiation.

	Lampe Xénon ($\lambda > 390$ nm)				Diode Laser 405 nm ^a		LED 366 nm ^a	
	Sans TTMSS		Avec TTMSS		Avec TTMSS		Avec TTMSS	
AD	Rp/[M ₀] (s ⁻¹)	conv (%)	Rp/[M ₀] (s ⁻¹)	conv (%)	Rp/[M ₀] (s ⁻¹)	conv (%)	Rp/[M ₀] (s ⁻¹)	conv (%)
A	0.0009	24	0.004	49	0.002	30	0.002	42
B	np	np	np	np	np	np	np	np
C	0.0008	22	0.01	82	0.001	28	0.004	55
D	0.0004	4	0.025	87	0.004	61	0.013	80
E	np	np	0.015	50	0.003	35	0.014	52
F	np	np	np	np				

a: pour des irradiations diode laser à 405 nm ou LED à 366 nm, la polymérisation du (3,4-époxy cyclohexane) méthyl 3,4 - époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX**) n'est pas observée en absence du silane.

np: la polymérisation n'est pas observée.

Lors de l'utilisation d'un système photoamorceur à deux composants **AD/Ph₂I⁺** pour une irradiation avec une lampe xénon, une très faible efficacité de la polymérisation cationique est observée (**Tableau 1, Figure 2-3**). Ceci démontre que i) la photosensibilisation de la décomposition de Ph₂I⁺ par les acridinediones n'est pas un processus efficace **et/ou** ii) une forte inhibition par l'oxygène des états excités des acridinediones existe. De manière intéressante, lors de l'addition de TTMSS, une photopolymérisation très rapide est observée. Cela démontre un effet additif très important de ce composé. D'une manière remarquable, des conversions finales très élevées sont atteintes et des surfaces sèches au touché sont obtenues en présence de **C/TTMSS/Ph₂I⁺** [2] et **D/TTMSS/Ph₂I⁺**. Sous irradiation avec une diode laser à 405 nm, un processus de polymérisation significatif n'est observé qu'avec TTMSS. Bien que le diphenylsilane améliore les procédés de polymérisation, cet additif ne conduit pas à des meilleurs résultats que ceux obtenus avec l'utilisation de TTMSS. Dans tous ces systèmes, une consommation élevée en fonction Si-H est associée avec le processus de photopolymérisation (**Figure 2B**). Cela démontre que la réaction d'arrachement d'hydrogène Si-H est directement liée à l'efficacité globale de la polymérisation. En ce qui concerne les acridinediones, la capacité de photoamorceur **AD/TTMSS/Ph₂I⁺** diminue suivant cette série : **D > E > C > A > B ~ F** (**Tableau 1**). Il n'y a pas de réaction de polymérisation significative pour les deux

composés **B** et **F**. Ce comportement n'est pas directement lié aux propriétés d'absorption respectives des **ADs**. En effet, **A** présente le plus haut coefficient d'extinction à 366 nm (**Figure 1A**) alors que **B**, **C** et **D** sont caractérisés par des absorptions lumineuses quasi similaires. Certaines différences dans les mécanismes chimiques impliqués sont donc attendues (voir ci-dessous). La stabilité au stockage des différentes formulations a été vérifiée pour les systèmes étudiés. Une bonne stabilité est trouvée pour quelques semaines à température ambiante et sans utiliser d'atmosphère inerte [2].

D'une manière intéressante, pour le système photoamorceur **D**/TTMSS/Ph₂I⁺, des surfaces complètement sèches au touché sont obtenues après 25 min sous irradiation solaire pour le monomère **EPOX** (sous air). Cela démontre la capacité d'amorçage élevée des nouveaux systèmes proposés dans le cadre d'une faible intensité lumineuse (une mesure de l'irradiance absolue (Ocean Optics HR4000) conduit à une énergie incidente estimée < 2 mW/cm² pour la gamme de 390 - 420 nm).

3. Mécanismes réactionnels :

Les propriétés photochimiques des acridinediones (**AD**) ont déjà été étudiées dans différents travaux [3-8]. Ces colorants qui présentent des rendements quantiques de fluorescence élevés peuvent agir en tant que donneurs d'électrons ou accepteurs. Une réaction très efficace de l'état excité singulet avec Ph₂I⁺ a été mise en évidence (**réaction 1**). Ce processus est associé à la réduction du sel d'iodonium avec formation d'un radical aryle; les constantes de vitesse sont de l'ordre de 10⁹ mol⁻¹.L.s⁻¹ [3-8]. Les propriétés de leurs états triplets ont aussi été étudiées par photolyse laser éclair (LFP). Le spectre d'absorption triplet-triplet de **C** est représenté dans la **Figure 4**.

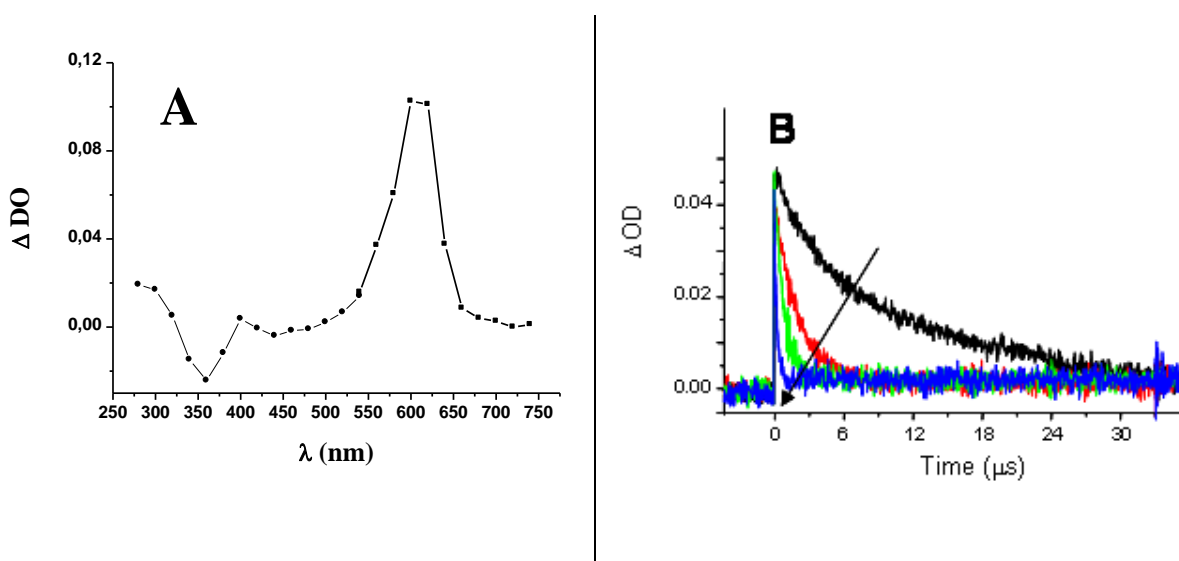


Figure 4. (A) Spectre d'absorption transitoire ($t = 0$ s) pour **C** dans l'acétonitrile (excitation à 355 nm). (B) Cinétiques à 600 nm pour **C** dans l'acétonitrile (excitation à 355 nm) pour différentes $[Ph_2I^+]$.

L'absorption maximale du triplet pour les différents **ADs** est trouvée dans la gamme 600-700 nm (**Tableau 2**). Cette absorption est dépendante de la substitution pour la position-9 en accord avec des travaux précédents [3-8].

Tableau 2. Paramètres caractérisant l'absorption UV des acridinediones (λ_{\max}) et la réactivité de leurs états triplets (dans l'acétonitrile). Voir texte.

³ AD						
AD	λ_{\max} (nm)	λ_{\max}^{T-T} (nm)	k_q (Ph ₂ I ⁺) (10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹)	k_q (EPOX) (10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹)	k_q (TTMSS) (10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹)	k_q (O ₂) (10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹)
A	372	~600	2.7			
C	359	~600	4.4	2.7	<1	4.7
D	357	~650	2.4		<1	5.4
E	374 ^a	~690	5.5	2.2		4.0
F	~360 ^a	~660	1.2	3.8		3.3

a: cette bande correspond à un épaulement.

Des constantes de vitesse d'interaction très élevées ³AD/Ph₂I⁺ sont mesurées (**réaction 1**). Les états excités triplets sont également désactivés par O₂ ce qui peut expliquer la faible capacité des systèmes photoamorceurs AD/Ph₂I⁺ sous air. Les constantes de vitesse d'interaction ³AD/TTMSS sont assez faibles ($k < 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) mais l'observation d'un adduit PBN du radical silyle ($a_N = 15 \text{ G}$; $a_H = 5.7 \text{ G}$) par RPE spin trapping (**Figure 5**) montre qu'une réaction d'arrachement d'hydrogène a lieu. L'interaction ³AD/EPOX est également assez défavorable. A partir de ces résultats, les mécanismes réactionnels attendus peuvent être résumés selon les **réactions 1-4**. Pour des raisons cinétiques, la **réaction 1** apparaît comme la principale voie pour la désactivation de ^{1,3}AD. Les radicaux silyles sont évidemment générés aussi par un arrachement d'hydrogène entre Ph[•] et R₃Si-H (**réaction 3**): une telle réaction a déjà été mise en évidence sur d'autres systèmes [1b-c]. Ce phénomène est aussi en relation avec la consommation élevée des fonctions Si-H observée dans la **Figure 2B**.

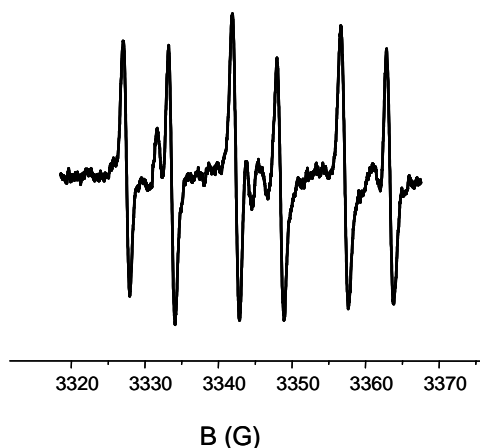
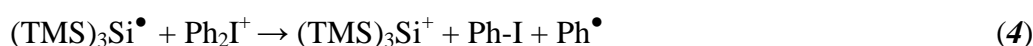
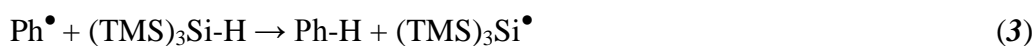
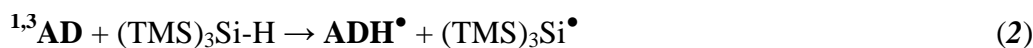


Figure 5. Spectre RPE-Spin Trapping pour A/TTMSS dans le tert-butylbenzène pour une irradiation avec une lampe Hg-Xe (spin trap: PBN).

Les capacités d’amorceur des différentes ADs ($D > E > C > A > B \sim F$) peuvent difficilement être expliquées par les constantes de vitesse de la **réaction 1** : toutes les interactions $^{1,3}\text{AD}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ étant presque contrôlées par la diffusion ([3-8] et **Tableau 2**). Les **réactions 3-4** sont indépendantes de la structure des ADs, la différence observée est donc probablement liée à la réaction de transfert d’électron retour pour (**réaction 1**) qui peut diminuer le rendement quantique en Ph^\bullet .



La formation des radicaux silyles (**réaction 2 et 3**) est très utile car i) ces espèces sont facilement oxydées par le sel d’iodonium (**réaction 4**), ii) les cations silyliums sont connus comme d’excellentes structures d’amorçage de polymérisation (**réaction 4**) et iii) les silyles présentent un comportement positif sous air [1]. En effet, ces radicaux permettent une forte élimination de l’oxygène ainsi qu’une conversion efficace des radicaux peroxydes générés par les silanes ($\text{ROO}^\bullet + \text{R}_3\text{Si-H} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}_3\text{Si}^\bullet$) [1]. La meilleure capacité d’amorçage de $\text{AD}/\text{R}_3\text{SiH}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (par rapport à celle de $\text{AD}/\text{Ph}_2\text{I}^+$) sous air se situe au niveau du rôle particulier de la chimie des radicaux silyles ainsi que la réactivité unique des cations silyliums. La formation de radicaux silyles pour la **réaction 2** nous a amené à l’utilisation du système AD/TTMSS comme amorceur pour la photopolymérisation de monomères acryliques. Une couche sèche au touché est obtenue avec une conversion finale élevée

~ 80% pour le système C/TTMSS [2]. Ces résultats confirment également la formation des radicaux silyles pour l'interaction AD/silane sous irradiation lumineuse.

4. Conclusion :

Les résultats obtenus dans ce chapitre démontrent l'intérêt de l'utilisation des acridinediones (ADs) en combinaison avec le sel d'iodonium (Ph_2I^+) et les silanes pour la photopolymérisation de monomères époxy sous irradiations douces (lampe Xe, lumière solaire ou diode laser (405 nm)). L'intérêt de l'approche actuelle est basé sur une combinaison de la réaction de photosensibilisation de sel d'iodonium (*réaction 1*) avec un processus FRPCP (*réaction 4*) qui conduit à la conception de systèmes photoamorceurs très efficaces. Contrairement à la plupart des systèmes proposés précédemment [1] et basés sur une réaction directe entre un photoamorceur et un silane, l'interaction primaire se produit ici entre le colorant et le sel d'iodonium, le silane permet de transformer les radicaux phényles en radicaux silyles. Le développement d'autres nouveaux systèmes pour des conditions spécifiques d'irradiation (longueur d'onde ou intensité) sera présenté dans la suite de cette thèse. D'une manière indépendante, la solubilité des acridinediones n'est pas encore parfaite, l'introduction de nouveaux substituants devra également être étudiée pour améliorer ce point.

Références

- [1] a) Lalevée J., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2008 ; b) Tehfe M.A., Lalevée J., Gimes D., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2010**, 43, 1364 ; c) Tehfe M.A., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8669 ; d) Tehfe M.A., Lalevée J., Gimes D., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A : Chem*, **2010**, 48, 1830 ; e) Souane, R.; Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Gimes, D.; Fouassier, J.P. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 1441 ; f) J. Lalevée, M.A. Tehfe, D. Gimes, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **2010**, 43, 6608.
- [2] Tehfe M.A., Lalevée J., Morlet-Savary F., Blanchard N., Graff B., Allonas X., Louërat F., Fouassier J.P., *European Polymer Journal*, **2010**, 46, 2138.
- [3] Timpe H.J., Ulrich S., Ali S., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1991**, 61, 177.
- [4] Timpe H.J., Ulrich S., Fouassier J.P., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1993**, 73, 139.
- [5] Ulrich S., Timpe H.J., Fouassier J.P., Morlet-Savary F., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1993**, 74, 165.
- [6] Srividya N., Ramamurthy P., Shanmugasundaram P., Ramakrishan V.T., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5083.
- [7] Srividya N., Ramamurthy P., Ramakrishan V.T., *Spectrochimica Acta Part A.*, **1998**, 54, 245.
- [8] Mohan H., Mittal J.P., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2001**, 141, 25.

Chapitre III : Polymérisation cationique amorcée par un système basé sur le tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)

Avec le besoin fort en technologies vertes, le développement de nouveaux systèmes photochimiques pour des conditions d'irradiation douces est nécessaire. Par exemple, les intérêts de l'utilisation d'ampoules fluorescentes pourraient être i) une énergie disponible plus élevée par rapport à une irradiation solaire (le spectre d'émission est donné **Figure 2C**), ii) la stabilité de cette source d'irradiation lumineuse et iii) l'utilisation de dispositifs économiques et standards évitant des équipements photochimiques spécialisés. Dans cette partie, nous avons développé un système amorceur adapté pour une irradiation avec une ampoule fluorescente comme source de lumière visible pour la photopolymérisation cationique sous air d'époxy. Le nouveau système photoamorceur sera basé sur une combinaison de tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) (**Ru**), de sel d'onium (diphényliodonium hexafluorophosphate) et d'un silane.

Jusqu'à présent, les dérivés de ruthenium (**Ru**) n'ont pas réellement été mentionnés dans le domaine du radiation curing [1]. En outre, l'utilisation des ampoules fluorescences bon marché dans ce domaine n'a pas été signalée. Des excellentes cinétiques de polymérisation ont pu être obtenues. Le rôle spécifique des radicaux silyles générés dans ce système d'amorçage a été étudié. Les résultats obtenus avec ces nouvelles sources seront également comparés à des dispositifs d'irradiation plus classiques impliquant une énergie lumineuse plus élevée (lampe xénon ou diodes laser). Les mécanismes réactionnels impliqués seront étudiés plus particulièrement par des expériences RPE spin trapping.

1. Composés étudiés :

Les composés étudiés sont représentés dans le **Schéma 1** : Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) (**Ru**) (Acros), tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS), diphénylsilane (DPS) et le diphényle iodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+) (Aldrich) ont été utilisés avec la meilleure pureté disponible. Le (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX** de Cytec; Uvacure 1500) et de dioxyde de limonène (**LDO** de Millennium Speciality Chemicals) ont été choisis comme monomères époxy représentatifs.

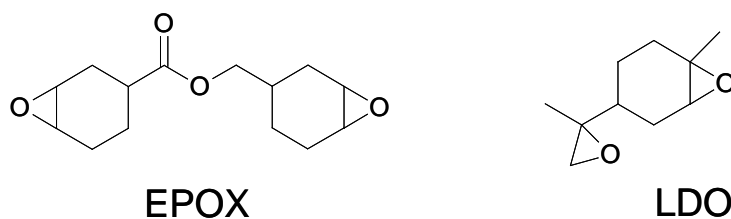


Schéma 1.

2. Activité en photopolymérisation des systèmes amorceurs : $\text{Ru}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ et $\text{Ru}/\text{silane}/\text{Ph}_2\text{I}^+$

En raison de son spectre d'absorption [2] et de ses coefficients d'extinction molaire élevés (environ $14500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 453 nm) [3], la forte absorption de **Ru** dans le visible permet des couvertures efficaces des spectres d'émission de l'ampoule fluorescente, la lampe Xe, l'irradiation solaire mais aussi pour les diodes laser (405, 457, 473, 532 nm). Les meilleures cinétiques de conversion en fonction du temps ainsi que les meilleurs systèmes pour une source d'irradiation donnée sont représentés dans les **Figures 1** et **2**. Toutes les expériences sont menées sous air.

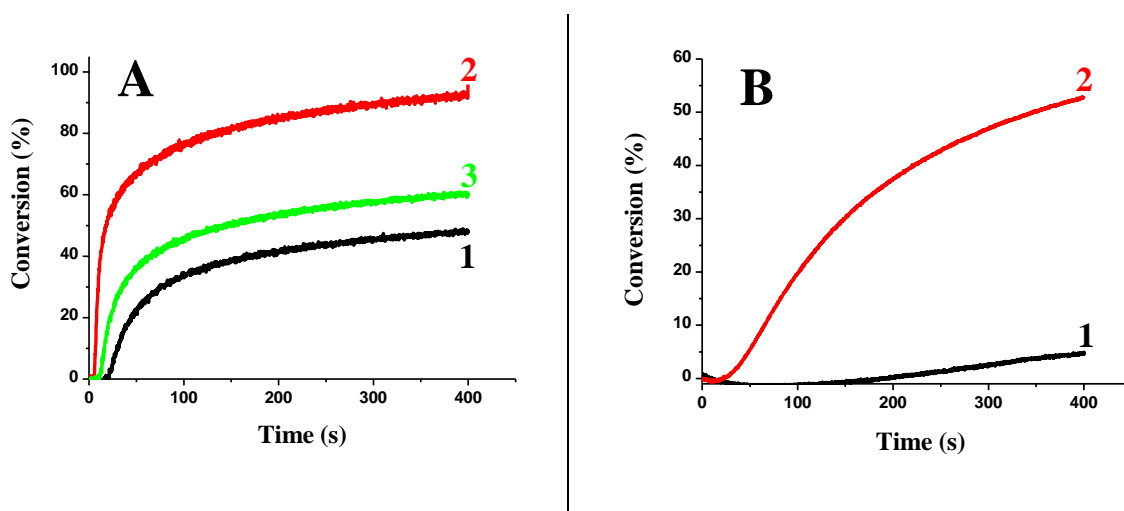


Figure 1. (A) Cinétiques de photopolymérisation sous air du (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX**) pour une irradiation avec une diode laser (457 nm) en présence de (1) $\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridine})\text{ruthenium(II)}$ (**Ru**)/diphényl iodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+) (0.2 %/2% w/w); (2) $\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridine})\text{ruthenium(II)}$ (**Ru**)/ $\text{Tris}(\text{triméthylsilyl})\text{silane}$ (**TTMSS**)/diphényl iodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+) (0.2 %/3 %/ 2% w/w); (3) $\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridine})\text{ruthenium(II)}$ (**Ru**)/diphénylsilane (**DPS**)/diphényl iodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+) (0.2 %/3 %/ 2% w/w). (B) Cinétiques de photopolymérisation sous air du dioxyde de limonène (**LDO**) pour une irradiation avec une diode laser (457 nm) en présence de (1) $\text{Ru}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (1 %/2% w/w); (2) $\text{Ru}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (1 %/3 %/ 2% w/w).

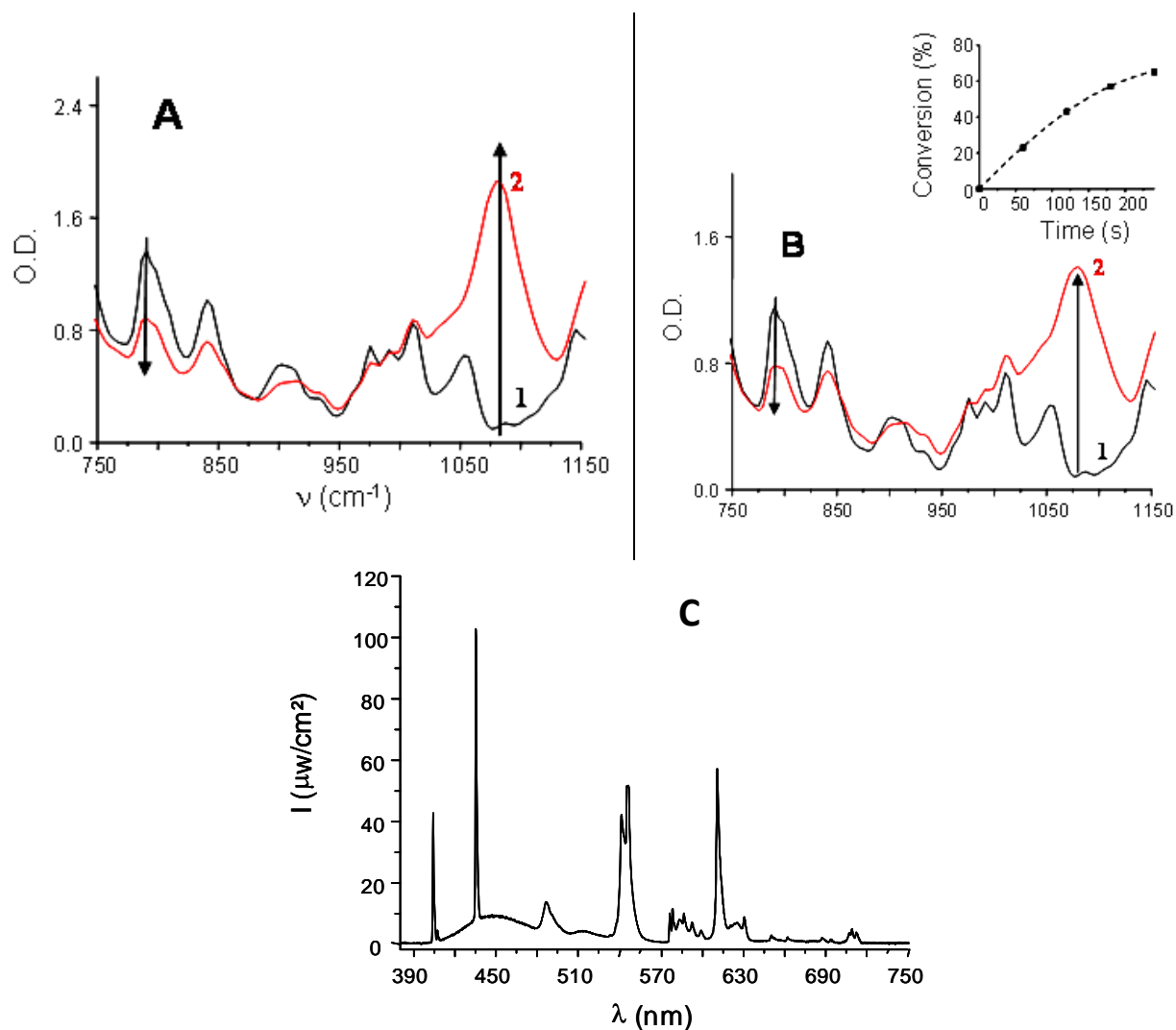


Figure 2. Spectres IR enregistrés au cours de la photopolymérisation sous air du (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX**) en présence de **Ru/TTMSS/Ph₂I⁺** (0.2%/3%/2% w/w) (**A**) sous irradiation solaire à $t = 0$ (**1**); $t = 5$ min (**2**); (**B**) sous irradiation avec l'ampoule fluorescente à $t = 0$ (**1**); $t = 3$ min (**2**); insert : Cinétique de conversion du monomère en fonction du temps ; (**C**) Spectre d'émission de l'ampoule fluorescente.

La polymérisation sous air par ouverture de cycle de l'**EPOX** ou du **LDO** en présence de **Ru/Ph₂I⁺** est assez lente (**Figure 1A et B**). En utilisant une irradiation avec une ampoule fluorescente, il n'y a pas de polymérisation observée. Les conversions finales sont de 30-40% pour des irradiations avec des sources d'énergie plus élevée (diodes laser ~ 100 mW/cm² à 457 ou 532 nm). Cela met en lumière la capacité faible du système **Ru/Ph₂I⁺** à amorcer une photopolymérisation cationique.

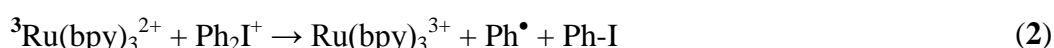
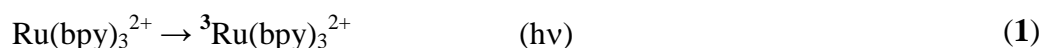
Lorsqu'une irradiation avec une ampoule fluorescente est utilisée pour un système photoamorceur à trois composants **Ru**/TTMSS/Ph₂I⁺, une excellente polymérisation est observée (**Figure 2B**). Le réseau polyéther formé est facilement caractérisé par sa bande d'absorption typique à 1080 cm⁻¹. Une conversion finale supérieure à 60% est atteinte en moins de 4 minutes d'irradiation et une surface sèche au touché est formée. Sous une irradiation solaire, un tel comportement se retrouve également (**Figure 2A**), mais 9 minutes d'irradiation sont nécessaires pour obtenir une surface sèche au touché. Cette réaction plus rapide pour la lampe fluorescente est évidemment attribuée à l'intensité lumineuse plus élevée (~ 18 mW/cm² pour la lampe fluorescente et < 5 mW/cm² pour l'irradiation solaire).

Lors de l'utilisation d'une lampe xénon et/ou des diodes laser: l'ajout d'un silane (TTMSS ou DPS) améliore considérablement les vitesses de polymérisation et les conversions finales : comme courbes 2 ou 3 dans la **Figure 1A** (en présence de silane) par rapport à la courbe 1 (absence de silane). Le TTMSS est trouvé meilleur additif que le DPS. Le temps d'inhibition est également fortement réduit: environ 2 s pour **Ru**/TTMSS/Ph₂I⁺ par rapport à 20 s pour **Ru**/Ph₂I⁺ (**Figure 1A** pour **EPOX**). La polymérisation de l'**EPOX** est plus rapide que celle du **LDO**.

Le stockage des formulations contenant le système amorceur **Ru**/TTMSS/Ph₂I⁺ est très bon car les cinétiques de polymérisation sont similaires immédiatement après la préparation et après 21 jours de stockage [2].

3. Quelques considérations sur les mécanismes réactionnels impliqués :

Lors de l'excitation du **Ru**, on a formation d'un état excité triplet de type MLCT (Metal to Ligand Charge Transfert) (**réaction 1**) [3]. Il a été montré précédemment que cet état excité peut sensibiliser la décomposition d'un sel d'iodonium (**réaction 2**) au travers d'un processus de transfert d'électron [4].



La **réaction 2** est favorable de part les propriétés redox des réactifs ($E_{\text{OX}}(\text{Ru}) = 1,23 \text{ V}$; $E_{\text{red}}(\text{Ph}_2\text{I}^+) \sim -0,2 \text{ V}$; $E({}^3\text{Ru}) = 2,07 \text{ eV}$: $\Delta G < 0$) [4]. Les constantes de vitesse ont été trouvées assez élevées (de l'ordre de 10^8 - $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) [4]. Cette réaction est en accord avec l'observation de Ph[•] en RPE-ST ($a_{\text{N}} = 14,5 \text{ G}$; $a_{\text{H}} = 2,5 \text{ G}$; ces constantes de couplage hyperfin (*hfc*) sont en accord avec les données connues pour ce radical adduit) (**Figure 3A**) [5]. La faible capacité du système

$\text{Ru}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ à amorcer une polymérisation met en évidence le manque d'efficacité des structures produites par la *réaction 2* pour l'amorçage.

La formation des radicaux silyles ($a_N = 15,0$ G; $a_H = 5,9$ G, en accord avec [5]) lors d'une irradiation d'une solution de $\text{Ru}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ est bien observée dans les expériences RPE-ST (*Figure 3B*). Ceci est cohérent avec la formation de radicaux silyles ($\text{R}_3\text{Si}^\bullet$) à partir d'une réaction d'arrachement d'hydrogène (*réaction 3*) entre le TTMSS et le radical Ph^\bullet généré en (*réaction 2*).

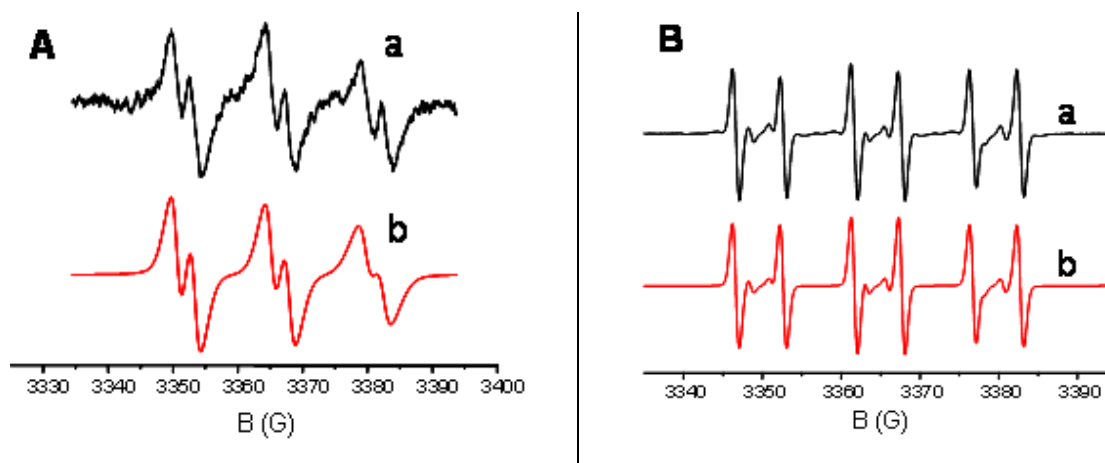
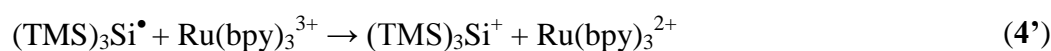
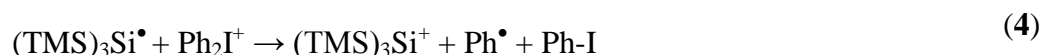
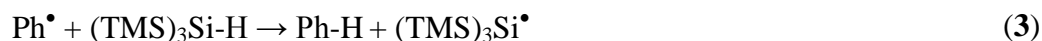
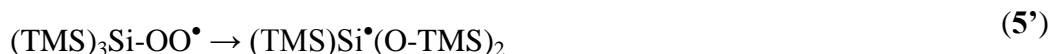


Figure 3. Spectres RPE Spin Trapping obtenus après irradiation lumineuse de (A) $\text{Ru}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ et (B) $\text{Ru}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ dans tert-butylbenzène/acétonitrile (50/50); $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0.011$ M; $[\text{TTMSS}] = 0.065$ M; $[\text{PBN}] = 0.05$ M ; sous argon. (a) spectre expérimental et (b) spectre simulé.

Comme mentionné précédemment [6], les radicaux silyles sont facilement oxydés par Ph_2I^+ (4) conduisant à la formation de cations silyliums (R_3Si^+) qui sont des structures d'amorçage efficaces pour la polymérisation par ouverture de cycle époxy (*réaction 6*). La formation de R_3Si^+ explique bien l'augmentation de la vitesse de polymérisation et la conversion finale en présence de silane. L'oxydation de $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$ par $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (*réaction 4'*) devrait se produire car cette dernière espèce est un excellent agent d'oxydation comme cela a été noté dans des applications en synthèse organique [7]; par conséquent, Ru est en partie régénéré par (*réaction 4'*). Un tel processus d'oxydation radicalaire par le $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ a été démontré dans [8].





L'excellent comportement de différents systèmes amorceurs contenant des silanes a déjà été discuté dans cette thèse mais aussi dans [6]: il est en grande partie lié à la capacité de silanes à convertir les peroxydes (générés par l'addition sur l'oxygène des radicaux formés dans le milieu) [9] en nouveaux silyles (*réaction 5*). Une réorganisation du tris(triméthylsilyl)silylperoxyde ((TMS)₃Si-OO[•]) peut aussi être attendue conduisant à des nouveaux radicaux silyles (*réaction 5'*) [10].

Les meilleures performances obtenues avec TTMSS par rapport à DPS sont attribuées à la plus faible énergie de liaison BDE (Si-H) de ce composé (79,8 et 92,3 kcal/ mol pour TTMSS et DPS, respectivement) [11]. Un tel comportement avait déjà été observé pour les polymérisations radicalaires (*voir page 31*). Ceci assure un meilleur transfert d'hydrogène pour le TTMSS (*réaction 3 et 5*) et augmente la formation des radicaux silyles et donc la capacité d'amorçage de la polymérisation. Ceci est aussi cohérent avec la consommation Si-H observée lors de la polymérisation: la bande Si-H (à environ 2100 cm⁻¹) diminue d'environ 80% pour TTMSS comparativement à environ 20% pour DPS.

La formation des radicaux dans les *réactions 2, 3, 4 et 5* peut aussi permettre une polymérisation radicalaire FRP du triméthylolpropane triacrylate **TMPTA** [2]. En effet Ph[•] et (TMS)₃Si[•] sont des bons radicaux amorceurs et présentent des constantes de vitesse élevées pour l'addition sur une double liaison ($k > 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) [6,12]. En présence d'un acrylate, les *réactions 3 et 4* sont en concurrence avec l'addition directe de Ph[•] et (TMS)₃Si[•] sur le monomère (amorçage d'un processus FRP).

Le nouveau système proposé **Ru**/TTMSS/Ph₂I⁺ a été comparé pour ce processus FRP au système **Ru**/amine/halogénure d'alkyle, ce dernier système ayant été proposé récemment comme un système d'amorçage radicalaire très efficace en synthèse organique [7]. Pour ce système, les mécanismes prévus sont donnés dans le *Schéma 2* (partie de droite). Une amine sacrificielle est utilisée pour la formation de l'espèce réductrice Ru(bpy)₃⁺ par une réaction de transfert d'électron avec ³Ru(bpy)₃²⁺. Un halogénure d'alkyle (généralement α-activé) peut alors être réduit par Ru(bpy)₃⁺ conduisant à la formation de radicaux (R[•]).

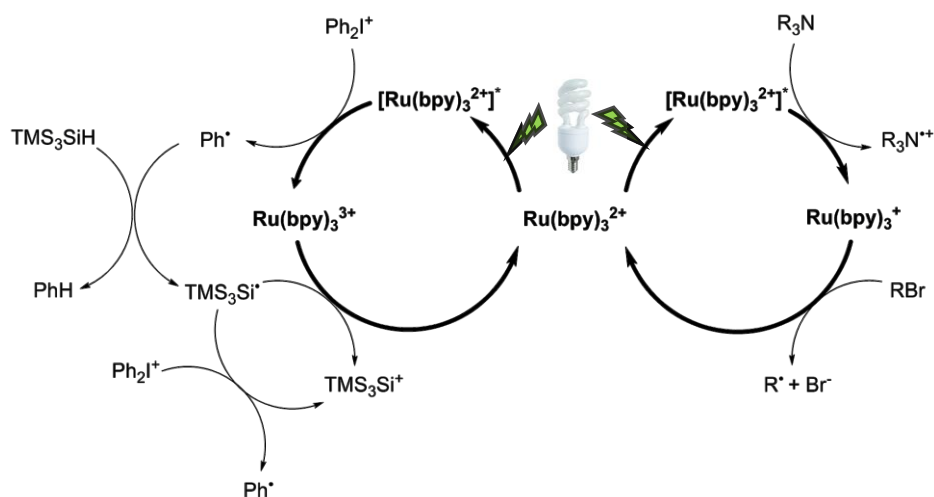


Schéma 2.

Les capacités d'amorçage de **Ru**/TTMSS/ Ph_2I^+ et de **Ru**/méthyl-diéthanolamine/phénacylbromide ont été reportées dans la **Figure 4** [2].

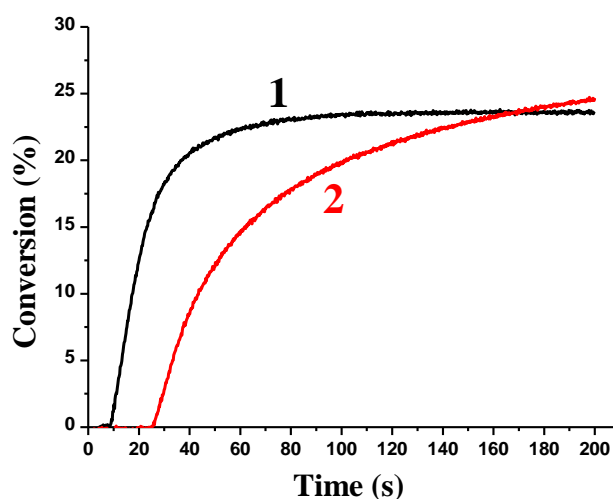


Figure 4. Conversion en fonction du temps pour la photopolymérisation en laminaire du triméthylolpropane triacrylate (TMPTA). (1) **Ru**/TTMSS/ Ph_2I^+ (0.2 %/3%/2% w/w) ; (2) **Ru**/méthyl-diéthanolamine/phénacylbromide (0.2 %/3%/2% w/w) (lampe Xénon ; $\lambda > 390 \text{ nm}$) épaisseur de l'échantillon = 20 μm .

De manière intéressante, les cinétiques de polymérisation sont très similaires (bien que le temps d'inhibition soit diminué pour **Ru**/TTMSS/ Ph_2I^+). Les radicaux silyles et alkyles générés dans **Ru**/TTMSS/ Ph_2I^+ et **Ru**/amine/halogénure d'alkyle, respectivement, sont des bonnes structures pour l'amorçage de polymérisation [6,12]. De manière intéressante, l'état d'oxydation pour l'espèce

transitoire du **Ru** est différent dans ces systèmes : $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ pour **Ru**/amine/ halogénure d'alkyle (*Schéma 2*; partie de droite) et $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ pour **Ru**/TTMSS/ Ph_2I^+ (*Schéma 2*; partie de gauche). Ces résultats démontrent de manière claire la formation de radicaux libres dans le schéma réactionnel reporté avant.

4. Conclusion :

Dans ce chapitre, une nouvelle condition d'irradiation douce (ampoule fluorescente) est proposée pour la polymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (mode appelé FRPCP) en présence d'un nouveau système amorceur basé sur le **Ru**/silane/ Ph_2I^+ . D'une manière remarquable, une polymérisation très rapide est observée. Le rôle bénéfique du silane comme additif est encore une fois décrit. Le développement d'autres systèmes amorceurs pour la photopolymérisation de monomères renouvelables de type époxy (par exemple l'huile de soja époxydée (ESO)...) dans de telles conditions peut aussi être très intéressant pour des applications en chimie verte [2]. Des études basées sur un autre photoamorceur de type **Ru** comme le **tris(1,10-phénanthroline)ruthenium(II)** absorbant mieux dans le visible pourront aussi être entreprises [13].

Références

- [1] a) Cunningham, A.F.; Desobry, V. in "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Fouassier, J.P.; Rabek, J.F. Eds., Elsevier, Barking (UK), **1993**, 2, 323; b) Rivarola, C.R.; Biasutti, M.A.; Barbero, C.A.; Polymer, **2009**, 50, 3145; c) Rivarola, C.R.; Bertolotti, S.G.; Previtali, C.M.; J. Polym. Sci. Part A: Chem, **2001**, 39, 4265.
- [2] Lalevée J., Blanchard N., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Macromolecules, **2010**, 43, 10191.
- [3] a) Bensasson, R.; Salet, C.; Balzani, V.; J. Am. Chem. Soc., **1976**, 98, 3722; b) Miedlar, K.; Das, P.K.; J. Am. Chem. Soc., **1982**, 104, 7462; c) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Selewsky, A.; Coord. Chem. Rev., **1988**, 84, 85; d) Kelly, L.A.; Rodgers, M.A.J.; J. Phys. Chem., **1994**, 98, 6386.
- [4] Fouassier, J.P.; Burr, D.; Crivello, J.V.; J. Photochem. Photobio. A: Chem., **1989**, 49, 317.
- [5] a) Landolt Bornstein: Magnetic Properties of Free Radicals, Volume 26d, Fischer H., Ed., Springer Verlag, Berlin, 2005; b) Chandra, H.; Davidson, I.M.T.; Symons, M.C.R. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **1983**, 79, 2705; c) Alberti, A.; Leardini, R.; Pedulli, G.F.; Tundo, A.; Zanardi, G. Gazz. Chim. Ital. **1983**, 113, 869; d) Lalevée, J.; Blanchard, N.; El-Roz, M.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. Macromolecules, **2008**, 41, 4180.
- [6] a) Lalevée, J.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J.P.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2008**, 46, 2008; b) Lalevée, J.; Dirani, A.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J.P.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2008**, 46, 3042; c) Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P.; Macromolecules, **2009**, 42, 8669; d) Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Gigmes, D.; Fouassier, J.P., Macromolecules, **2010**, 43, 1364; e) Souane, R.; Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Gigmes, D.; Fouassier, J.P., Macromol. Chem. Phys., **2010**, 211, 1441; f) Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Gigmes, D.; Fouassier, J.P., J. Polym. Sci. Part A: Chem, **2010**, 48, 1830.
- [7] a) Nicewicz, D.A.; MacMillan, D.W.C. Science, **2008**, 322, 77; b) Ischay, M.A.; Lu, Z.; Yoon, T.P. J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132, 8572; c) Du, J.; Yoon, T.P. J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 14604; d) Furst, L.; Matsuura, B.S.; Narayanam, J.M.R.; Tucker, J.W.; Stephenson, C.R.J.; Org. Lett., **2010**, 12, 3104; e) Yoon, T.P.; Ischay, M.A.; Du, J.; Nature Chemistry, **2010**, 2, 527; f) Tucker, J.W.; Nguyen, J.D.; Narayanam, J.M.R.; Krabbe, S.W.; Stephenson, C.R.J.; Chem. Commun., **2010**, 46, 4985; g) Nagib, D.A.; Scott, M.E.; MacMillan, D.W.C.; J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 10875; h) H-W. Shih, M.N. Vander Wal, R.L. Grange, D.W.C. MacMillan, J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132, 13600.
- [8] Kapturkiewicz, A.; Szrebowaty, P.; Angulo, G.; Grampp, G.; J. Phys. Chem. A, **2002**, 106, 1678.

- [9] Maillard, B.; Ingold, K.U.; Scaiano, J.C.; J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 5095.
- [10] a) Chatgililoglu, C.; Guarini, A.; Guerrini, A.; Seconi, G., J. Org. Chem., **1992**, 57, 2207 ; b) Lalevée, J.; Blanchard, N.; Graff, B ; Allonas, X.; Fouassier, J.P. ; J. Organomet. Chem., **2008**, 693, 3643.
- [11] El-Roz, M.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P.; Macromolecules, **2009**, 42, 8725.
- [12] Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P.; J. Phys. Chem. A, **2004**, 108, 4326.
- [13] Lalevée, J. ; Blanchard, N. ; Tehfe M.A. ; Peter, M. ; Morlet-Savary, F. ; Fouassier, J.P. ; Macromol. Rapid. Comm., **2011**, ASAP, DOI: marc20110098.

Chapitre IV : Polymérisation cationique amorcée par un système utilisant des radicaux centrés sur des métaux

Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs pour la photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (FRPCP) et/ou la photopolymérisation radicalaire (FRP) est très important et a déjà fait l'objet de différentes études dans les chapitres précédents [1-2]. En effet, les processus photochimiques sont caractérisés par des avantages importants par rapport aux réactions thermiques.

Nos travaux précédents ont montré que la chimie des radicaux silyles permet d'introduire de nouveaux développements pour améliorer les processus FRP et FRPCP notamment sous air et sous irradiation douce (lumière visible) [3]. Ceci a déjà été réalisé en utilisant, soit la coupure directe de liaisons Si-Si, Si-C, Si-S ou sur des systèmes photosensibles basés sur un PA (cétone, colorant, le sel thiopyrilium, titanocène ...) et un silane (R_3Si-H) [3]. La recherche de nouveaux systèmes amorceurs reste importante. Le potentiel de nouveaux composés photosensibles basés sur des complexes métalliques (CM) est intéressant car ils couvrent une large gamme d'absorption UV et visible.

Les photoamorceurs à base de complexes métalliques (CM) ont été examinés depuis une quinzaine d'années [4]. Parmi eux, les complexes métalliques (CM) ont été utilisés dans les systèmes photoamorceurs en combinaison avec des halogénures d'alkyles ($R-X$ avec $X = Br$ ou Cl) pour la FRP principalement [4]. Un arrachement d'halogène entre les radicaux métalliques (générés par une coupure de liaison métal-métal) et le $R-X$ conduit à la formation des radicaux centrés sur les carbones (R^\bullet). Malgré tout, assez peu de travaux sur l'utilisation de CM dans les domaines de FRP et de FRPCP ont été publiés [4b].

Dans ce chapitre, les nouveaux systèmes photoamorceurs de type II seront basés sur une combinaison de complexes métalliques (CM), de sel d'onium (diphényliodonium hexafluorophosphate, Ph_2I^+) et d'un silane (tris(triméthylsilyl)silane, TTMSS). La capacité de ces systèmes pour amorcer le processus de FRPCP d'un monomère époxy sous air et sous irradiation douce sera évaluée. Les processus photochimiques rencontrés dans les interactions CM/silane seront étudiés par photolyse laser éclair (LFP) et RPE Spin Trapping (RPE-ST).

1. Composés étudiés :

Les composés étudiés sont représentés dans le *Schéma 1* : Benzène-tricarbonylchromium(0) ($\text{ArCr}(\text{CO})_3$); Nonacarbonyle de fer ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$); Cyclopentadiénylmolybdenum tricarbonyle dimère ($\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$); Bis(cyclopentadiénylruthenium dicarbonyle) ($\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$), dimanganèse (0) décacarbonyle ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$); décacarbonyle dirhénium ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$), cyclopentadiényle fer(II) dimère dicarbonyle ($\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$), Tris-(triméthylsilyl)silane (TTMSS). Ils sont utilisés avec la meilleure pureté disponible (Aldrich).

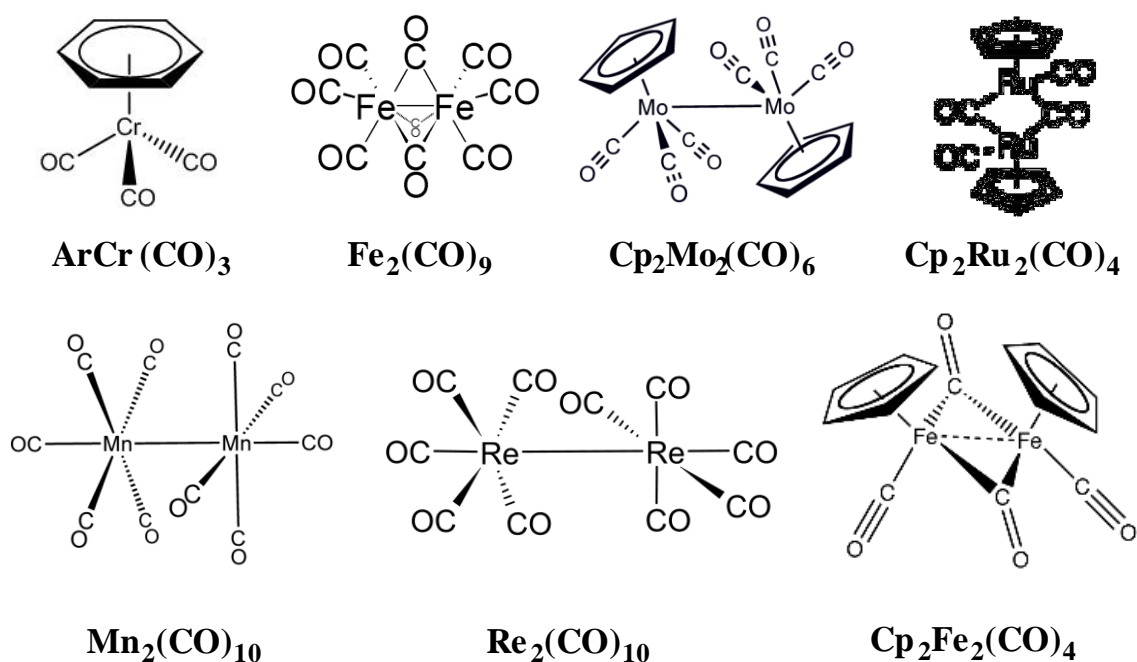


Schéma 1.

2. Réactivité en tant que photoamorceurs :

Comme précédemment, les photoamorceurs ont été dissous dans un milieu polymérisable (3,4-époxy cyclohexane)méthyl-3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX**). Les propriétés d'absorption de ces composés ont déjà été représentées dans la *Figure 7-page 68*.

Lors de l'utilisation des systèmes $\text{CM}/\text{Ph}_2\text{I}^+$, une très faible conversion de l'**EPOX** est obtenue après 400 s (< 5%). Les *Figures 1-2* montrent que l'ajout de TTMSS (3% w/w) aux systèmes $\text{CM}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ améliore l'efficacité de la polymérisation (sauf pour $\text{ArCr}(\text{CO})_3$). Une augmentation de $[\text{Ph}_2\text{I}^+]$ conduit à une augmentation de la consommation en fonction Si-H (*Figure 2B*) ainsi qu'à une amélioration significative de la vitesse de polymérisation ainsi que de la conversion finale (*Figure 2*).

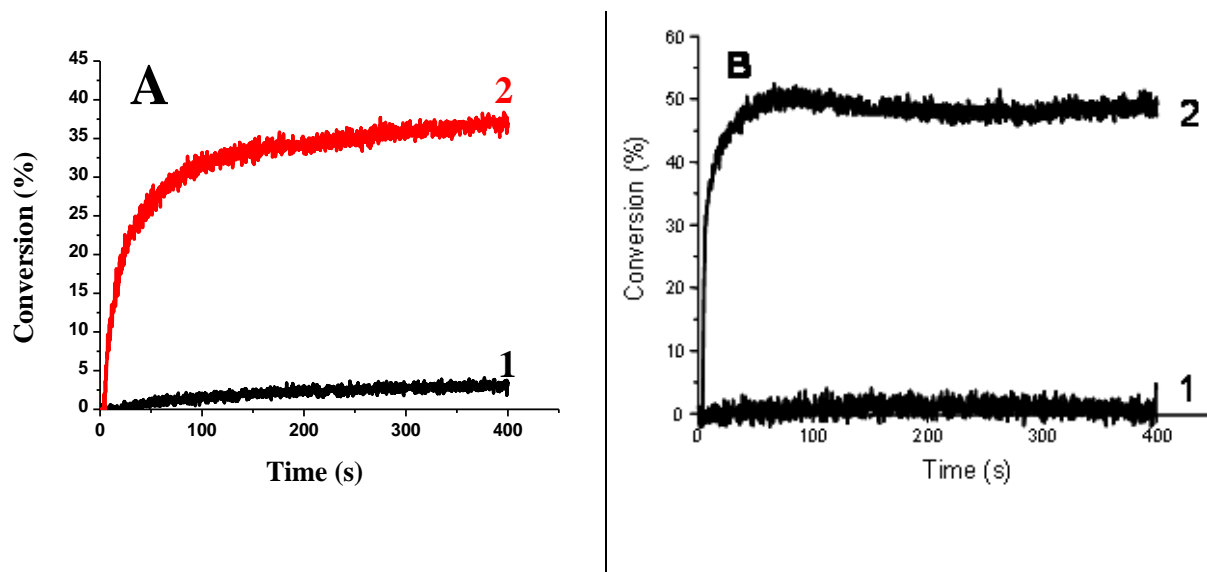


Figure 1. (A) Cinétiques de photopolymérisation sous air de l'EPOX pour une irradiation avec une lampe xénon ($\lambda > 400$ nm) en présence de (1) $Cp_2Mo_2(CO)_6/Ph_2I^+$ (1%/1% w/w); (2) $Cp_2Mo_2(CO)_6/TTMSS/Ph_2I^+$ (1%/3%/1% w/w). (B) Cinétiques de photopolymérisation sous air de l'EPOX sous une irradiation avec une diode laser (405 nm) en présence de (1) $Mn_2(CO)_{10}/Ph_2I^+$ (1%/1% w/w) et (2) $Mn_2(CO)_{10}/TTMSS/Ph_2I^+$ (1%/3%/1% w/w).

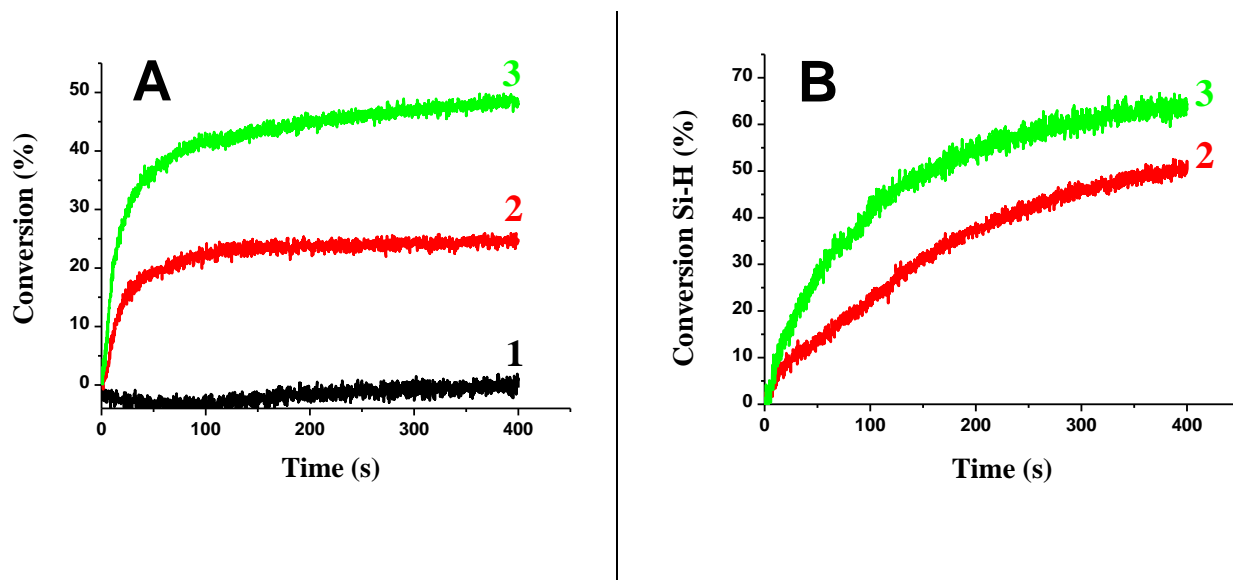


Figure 2. (A) Cinétiques de photopolymérisation sous air de l'EPOX pour une irradiation avec une diode laser (532 nm) en présence de (1) $Cp_2Mo_2(CO)_6/Ph_2I^+$ (1%/1% w/w); (2) $Cp_2Mo_2(CO)_6/TTMSS/Ph_2I^+$ (1%/3%/1% w/w); (3) $Cp_2Mo_2(CO)_6/TTMSS/Ph_2I^+$ (1%/3%/2% w/w). (B) : Conversion Si-H pour (2) et (3).

Comme pour le processus de FRP avec ces composés (page 68), une consommation élevée Si-H est observée lors de la polymérisation (Figure 2) indiquant un processus d'arrachement d'hydrogène en FRPCP. Pour $ArCr(CO)_3$, l'absence de polymérisation est attribuée à une

désactivation de $\text{ArCr}(\text{CO})_2$ par l'**EPOX** ($\sim 2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ – valeur déterminée par LFP dans le présent travail). Le site de coordination vacant de cet intermédiaire est probablement occupé par la molécule **EPOX**. Un doublet non liant de l'oxygène de la fonction époxy est probablement impliqué comme dans la réaction de complexation efficace de CO montré dans la *réaction 1* (constante de vitesse $k = 3 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ [5]). La désactivation par l'**EPOX** est aussi probablement en concurrence avec la formation des radicaux silyles puisque le système $\text{ArCr}(\text{CO})_3/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ n'est pas plus efficace que $\text{ArCr}(\text{CO})_3/\text{Ph}_2\text{I}^+$. En utilisant le système $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$, la polymérisation cationique est très efficace sous irradiation avec les diodes laser (405, 457, 473 et 532 nm) (**Figure 3** et [6]).



Pour les meilleurs systèmes proposés ici ($\text{Mn}_2\text{CO}_{10}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$, $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$, ...), les vitesses de polymérisation sont meilleures que celles récemment trouvées sur le système titanocène/ $\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (facteur d'environ 5-10 fois), cependant les conversions finales restent assez similaires ($\sim 60\%$) [3c]. En outre, ces systèmes peuvent aussi amorcer la photopolymérisation cationique de monomères renouvelables (l'huile de soja époxydé, **ESO**) sous irradiation douce (lumières visibles) et sous air [7], montrant ainsi que d'autres monomères époxy peuvent aussi être facilement utilisés (l'utilisation de ces monomères sera présentée en détails dans un chapitre après).

Des irradiations sous lumière solaire (Mulhouse - France - Octobre 2009) ont également été effectuées en utilisant le système $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$. De manière intéressante, une exposition à l'extérieur de l'échantillon pendant environ 1 heure sous air, était suffisante pour obtenir une surface sèche au touché.

En FRPCP, la faible efficacité du système **CM**/ Ph_2I^+ suggère que i) les radicaux générés par les **CM** ne sont pas facilement oxydés par Ph_2I^+ (k_{ox}) et/ou ii) les espèces cationiques alors générées n'amorcent pas efficacement le processus de polymérisation cationique.

La **Figure 3** montre que l'oxydation de $\text{Mn}^\bullet(\text{CO})_5$ par Ph_2I^+ est assez difficile ($k_{\text{ox}} < 10^6 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$).

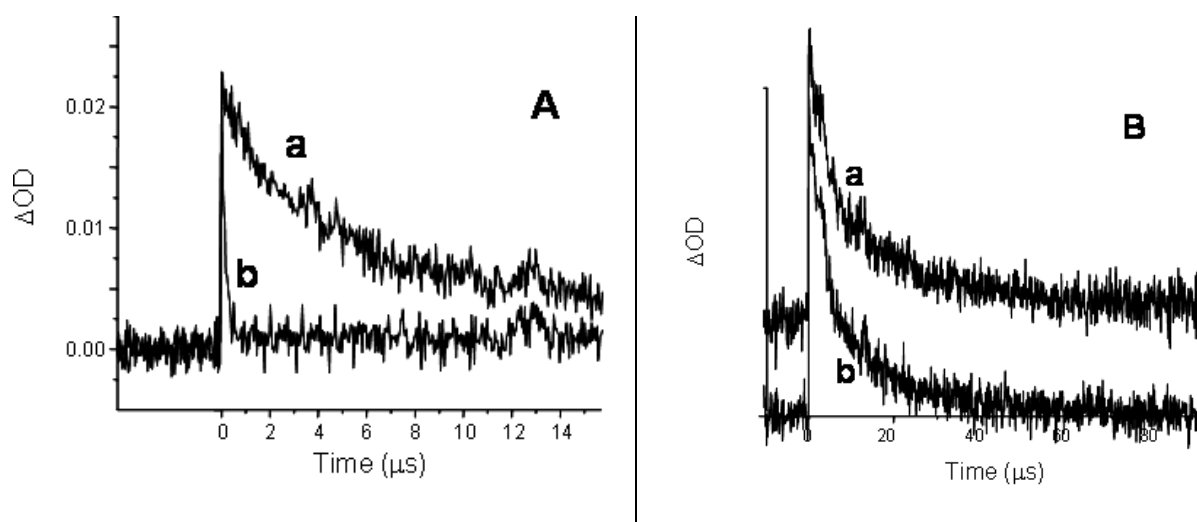


Figure 3. (A) Cinétiques de $\text{Re}^\bullet(\text{CO})_5$ observées à 550 nm en présence de (a) $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0 \text{ M}$ et (b) $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0,0054 \text{ M}$. (B) Cinétiques de $\text{Mn}^\bullet(\text{CO})_5$ observées à 800 nm en présence de (a) $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0 \text{ M}$ et (b) $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0,018 \text{ M}$.

A l'inverse et de manière intéressante, k_{ox} est trouvée très élevée pour $\text{Re}^\bullet(\text{CO})_5$: $1,5 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (**Tableau 1**) ce qui conduit à la formation d'une espèce $\text{Re}^+(\text{CO})_5$ (**réaction 2**). Toutefois, la faible efficacité de système $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ suggère l'incapacité de ce cation à amorcer la polymérisation cationique. La meilleure propriété d'oxydation du $\text{Re}^\bullet(\text{CO})_5$ par rapport à $\text{Mn}^\bullet(\text{CO})_5$ est attribuée à un potentiel d'ionisation plus faible (7,3 vs. 7,8 eV ; UB3LYP/LANL2DZ).

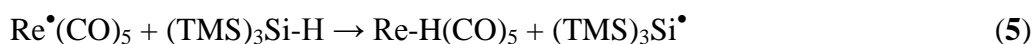
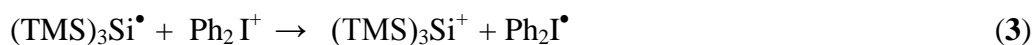
Tableau 1. Réactivité des radicaux centrés sur les métaux sur O_2 , tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS), diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+), EPOX : constantes de vitesse d'interaction k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) dans le tert-butylbenzène.

	O_2	TTMSS	Ph_2I^+	EPOX
	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
$\text{CpMo}^\bullet(\text{CO})_3$	$3.2 \cdot 10^9$	$< 2 \cdot 10^5$ ^a	$< 1.0 \cdot 10^7$ ^a	$< 5 \cdot 10^5$
$\text{CpRu}^\bullet(\text{CO})_2$		$< 2 \cdot 10^5$	$< 5.0 \cdot 10^6$ ^a	$< 5 \cdot 10^5$
$\text{Mn}^\bullet(\text{CO})_5$	$2.7 \cdot 10^9$	$< 2 \cdot 10^5$	$< 1.0 \cdot 10^6$ ^a	
$\text{Re}^\bullet(\text{CO})_5$	$4.1 \cdot 10^9$	$< 7 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^9$ ^a	
$\text{CpFe}^\bullet(\text{CO})_2$	n.d.	$< 2 \cdot 10^5$	n.d.	

n.d. non déterminé ; a : dans l'acétonitrile.



Dans le système à trois composants (CM/TTMSS/Ph₂I⁺) pour la FRPCP, l'interaction CM/TTMSS est une étape décisive. Il avait été montré dans le chapitre utilisant ces composés en polymérisation radicalaire que l'interaction entre les radicaux centrés sur les métaux et les silanes permet la formation de silyles (voir *page 70*). En effet, i) la constante de vitesse d'oxydation de (TMS)₃Si[•] par le sel d'iodonium (2,6 10⁶ mol⁻¹.L.s⁻¹) [**3b**] (*réaction 3*) est considérablement plus élevée que celle obtenue dans le cas du radical Mn[•](CO)₅ (voir ci-dessus), ii) on a déjà montré que le cation silylium était une bonne structure d'amorçage de la polymérisation cationique (*réaction 4*) [**3**]. Ce comportement est en bon accord avec la capacité de photopolymérisation de Mn₂(CO)₁₀/TTMSS/Ph₂I⁺. Dans le système Re₂(CO)₁₀/TTMSS/Ph₂I⁺, l'oxydation du Re[•](CO)₅ (*réaction 2*) est plus rapide que le transfert d'hydrogène (*réaction 5*) en présence de TTMSS (k₂ [Ph₂I⁺] > k₅ [TTMSS]: 5,6 10⁵ vs. > 2,4 10⁴ M⁻¹s⁻¹). En conséquence, en présence de Ph₂I⁺, peu de radicaux silyles sont générés: ce qui est conforme à la plus faible efficacité de polymérisation observée.



En résumé, l'amélioration en FRPCP observée en présence de silane pour le système CM/TTMSS/Ph₂I⁺ sous air suggère fortement que la formation des silyles puis des cations silyliums est un point clé. L'efficacité comparative des réactions (**2**, **3**, **4** et **5**) explique le rôle relatif du métal et les différences de comportement observées.

3. Conclusion :

Dans cette partie, de nouveaux systèmes basés sur une chimie radicalaire originale (des radicaux centrés sur des métaux) en combinaison avec un sel d'ionium et un silane sont proposés pour la polymérisation cationique sous exposition lumineuse douce (lumière polychromatique (lampe) et monochromatique (diode laser)). Une excellente efficacité est observée. Puisque les propriétés d'absorption lumineuse de ces complexes (CM) ainsi que la réactivité des radicaux centrés sur les métaux peuvent être modulées par une sélection appropriée des métaux et/ou des ligands, la proposition d'autres systèmes reste importante pour le futur. Ces systèmes sont particulièrement attrayants pour la FRPCP avec des bonnes vitesses de polymérisation et des conversions finales élevées.

Références

- [1] a) Pappas S.P. "UV Curing: Science and Technologie", II, Technologie Marketing Corporation, **1985**. b) Crivello, J.V. *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd Ed.; Bradley, G., Ed.; New York, **1998**; c) Dietliker K., "A Compilation of Photoinitiators commercially available for UV today", Sita Technology Ltd, Edinburgh, London, **2002**; d) Neckers D.C. "UV and EB at the Millenium", Sita Technology, London, **1999**; e) Schwalm R., "UV coatings: basics, recent developments and new applications", Elsevier, Oxford UK, **2007**; f) Davidson, R.S. "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing"; SITA Technology Ltd.: London, **1999**; g) Krongauz V., Trifunac A. "Photoresponsive Polymers", Chapman and Hall, New-York, **1994**; h) Belfield K., Crivello J.V. "Photoinitiated Polymerization"; ACS Symposium 847; American Chemical Society: Washington, DC, **2003**.
- [2] a) Fouassier J.P., Rabek J.F., Eds. "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Elsevier Science Publishers LTD, London, **1993**; b) Fouassier J.P., "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamental and Applications", Hanser Publishers, New-York, **1995**; c) "Photochemistry and UV Curing", Fouassier J.P., Ed., Research Signpost, Trivandrum India, **2006**; d) "Basics of photopolymerization reactions", Fouassier J.P., Allonas X. Eds., Research Signpost, Trivandrum India, in press.
- [3] a) Lalevée J., Blanchard N., El-Roz M., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules* **2008**, 41, 4180; b) Lalevée J., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J. P., *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2008**, 46, 2008; c) Tehfe M.A., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules* **2009**, 42, 8669.
- [4] a) Cunningham Jr, A.F., Desobry, V. in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Fouassier J.P., Rabek, J.F., Eds., Elsevier Science Publishers LTD, London, **1993**, 2, 323; b) Kunding E.P., Xu L.H., Kondratenko M., Cunningham Jr, A.F., Kuntz M., *Eur J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2934; c) Yagci Y., Hepuzer Y., *Macromolecules*, **1999**, 32, 6367; d) Bamford C.H., Mullik S.U., *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, **1977**, 73, 1260; e) Bamford C.H., Mullik S.U., *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, **1976**, 72, 368.
- [5] Creaven B.S., George M.W., Ginzburg A.G.; Hughes C., Kelly J.M., Long C., McGrath I.M., Pryce, M.T. *Organometallics*, **1993**, 12, 3127.
- [6] Lalevée J., Tehfe M.A., Gignes D., Fouassier J.P. *Macromolecules*, **2010**, 43, 6608.
- [7] Tehfe M.A., Lalevée J., Gignes D., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 1830.

Chapitre V : Polymérisation cationique sous air de monomères époxy renouvelables initiée par la lumière solaire

L'utilisation de produits naturels ou de monomères renouvelables pour les matières plastiques est clairement devenue un sujet important en science des polymères. Dans le domaine de la photopolymérisation, le développement de systèmes qui répondent à cette demande de « chimie verte » avec une faible consommation d'énergie (ou même en l'absence de consommation en utilisant une irradiation solaire) est une question importante [1-2]. Par exemple, la photopolymérisation cationique d'huiles époxydées ou de produits naturels a déjà été étudiée dans différentes études précédentes [3-6]. Ces travaux ont cependant été réalisés sous irradiation UV.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la conception de systèmes capables de polymériser sous air et de manière efficace sous irradiation douce (lumière visible si possible solaire) [7-9]. Nos travaux récents basés sur la chimie des radicaux silyles ont largement introduit ces structures pour la réalisation de processus de **FRCPC** dans un film sous air et sous diverses sources de lumière (lampe Xe-Hg, lampe Xe, LED, laser) [7,8a,9].

La spécificité remarquable de cette chimie radicalaire nous a incité à étudier la photopolymérisation de monomères renouvelables (huile de soja époxydée (**ESO**) et dioxyde de limonène (**LDO**), voir *Schéma 1*) sous irradiation solaire et sous air et en présence d'une source de radicaux (principalement les dérivés de phosphineoxide), le tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS) et le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+). **ESO** peut être obtenu par une réaction d'époxydation de l'huile de soja. Le limonène est un liquide terpénique présent dans diverses huiles volatiles, comme la cardamome, la muscade, essence de térébenthine. Le dioxyde de limonène (**LDO**) peut être formé par oxydation du limonène par des peracides. Le **LDO** a déjà été rencontré dans de nombreux processus de polymérisation cationique et est ici principalement utilisé comme référence [6]. Les mécanismes seront étudiés par photolyse laser éclair (LFP) et par RPE Spin Trapping (RPE-ST).

1. Composés étudiés :

Les composés étudiés sont représentés dans le *Schéma 1* : Tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS), isopropylthioxanthone (ITX), diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+) (Aldrich),

phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide (BAPO) et le 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl phosphine (TPO) (Ciba-Basel).

L'huile de soja époxydée (**ESO**) a été obtenue par Arkema (Ecepoxy; teneur en époxy: 3,7 M/kg) et le dioxyde de limonène (**LDO**) par Millennium Speciality Chemicals. L'époxy de référence a aussi été étudié (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX**, UVACURE 1500) (Cyttec).

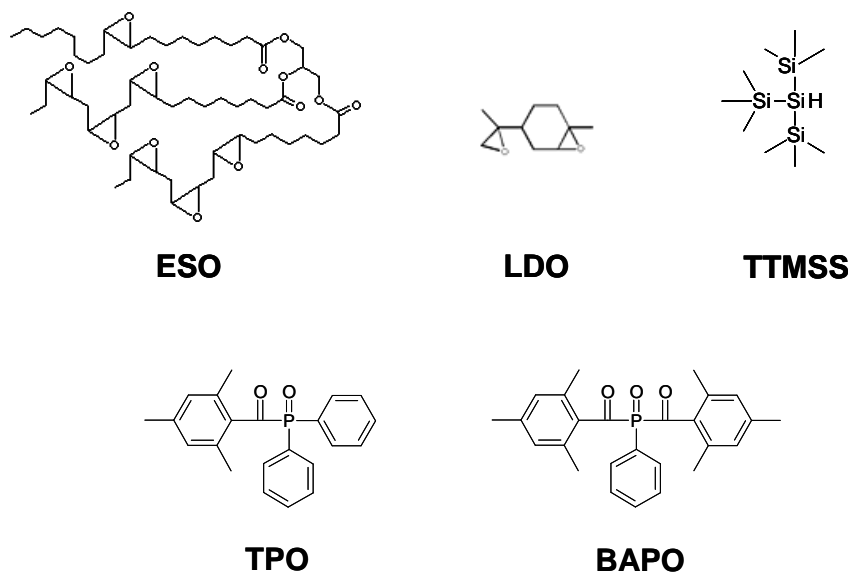


Schéma 1.

2. Efficacité des systèmes proposés pour les procédés de photopolymérisation :

a- Irradiation solaire :

L'irradiation solaire a été réalisée sous air pour un temps nuageux (Mulhouse-France); une mesure de l'irradiance absolue (Ocean Optics HR4000) conduit à une énergie incidente faible $< 0,5 \text{ mW/cm}^2$ pour la gamme 390-420 nm. Dans ces conditions, une irradiation de l'échantillon pendant environ 20 minutes a suffi pour obtenir une bonne polymérisation. Pour les systèmes basés sur BAPO/TTMSS/ Ph_2I^+ ou TPO/TTMSS/ Ph_2I^+ , des surfaces complètement sèches au touché sont obtenues après 1 et 3 heures pour **LDO** et **ESO**, respectivement. En absence de TTMSS, les échantillons restent très collants et la polymérisation paraît faible. La **Figure 1** montre que l'irradiation sous air pendant 25 min conduit à une conversion d'environ 60% pour le **LDO** en utilisant le système TPO/TTMSS/ Ph_2I^+ . Une conversion finale d'environ 80% est atteinte après 1 heure. Une augmentation remarquable de la bande à 1080 cm^{-1} est également observée, cette dernière

caractérise le réseau polyéther formé. Un fort blanchiment de film contenant TPO (ou BAPO)/TTMSS/Ph₂I⁺ est à noter pendant l'irradiation (**Figure 1**) et conduit à une couche finale incolore.

Lors de l'utilisation d'ITX/Ph₂I⁺, l'ajout de TTMSS conduit à une meilleure cinétique de polymérisation. Pour une irradiation solaire de 10 min (**Figure 1B**), la conversion du **LDO** est augmentée de 60 à 65%. Des surfaces sèches au touché sont alors obtenues après 20 et 25 min en utilisant les systèmes ITX/TTMSS/Ph₂I⁺ (1%/3%/1% w/w) et ITX/Ph₂I⁺ (1%/1% w/w), respectivement. Contrairement aux systèmes à base de phosphine oxyde, la couche présente une assez forte coloration jaune (**Figure 1B**) qui peut être attribuée à une consommation insuffisante d'ITX.

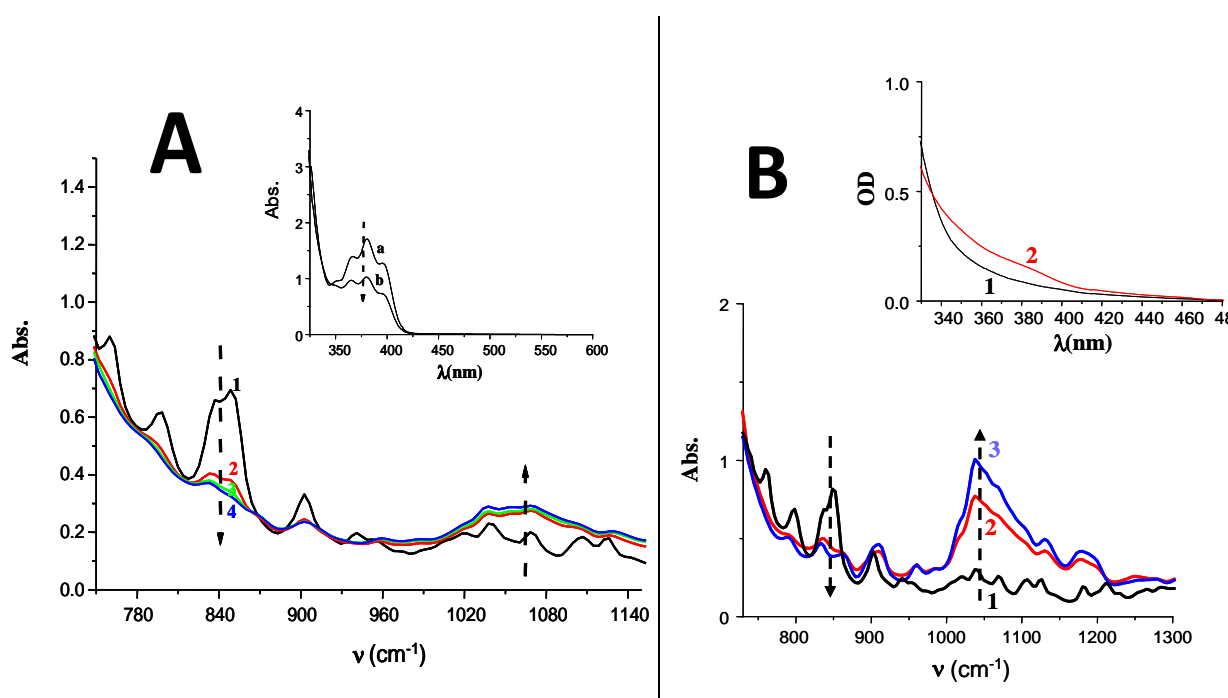


Figure 1. (A) Spectres IR enregistrés au cours de la photopolymérisation du **LDO** sous irradiation solaire en présence du système amorceur TPO/TTMSS/Ph₂I⁺ (1 %/3 %/ 1% w/w): t = 0 (**1**); t = 25min (**2**); t = 40min (**3**); t = 55min (**4**) (surface sèche au touché). Insert: absorption UV-visible d'un film contenant TPO/TTMSS/Ph₂I⁺ (épaisseur 1mm) lors de l'irradiation: t = 0 (**a**); t = 5 min (**b**). (B) Spectres IR enregistrés au cours de la photopolymérisation du **LDO** sous irradiation solaire en présence d'ITX/Ph₂I⁺ (1%/1% w/w) pour t = 0 (**1**); t = 10 min (**2**); t = 10 min avec addition de TTMSS 3% w/w (**3**). Insert: spectres d'absorption UV-visible d'un film contenant ITX/TTMSS/Ph₂I⁺ (**2**) et un film contenant TPO/TTMSS/Ph₂I⁺ (**1**) après irradiation solaire.

b- Irradiation avec une lampe xénon ou une diode laser (405 nm) :

Lors de l'utilisation du système BAPO/Ph₂I⁺, les conversions atteintes sous air sont très faibles. L'ajout de TTMSS améliore considérablement l'efficacité de la polymérisation pour les irradiations avec une diode laser (405) ou une lampe xénon (**Figure 2**). Une forte consommation des fonctions Si-H est également notée (~70%).

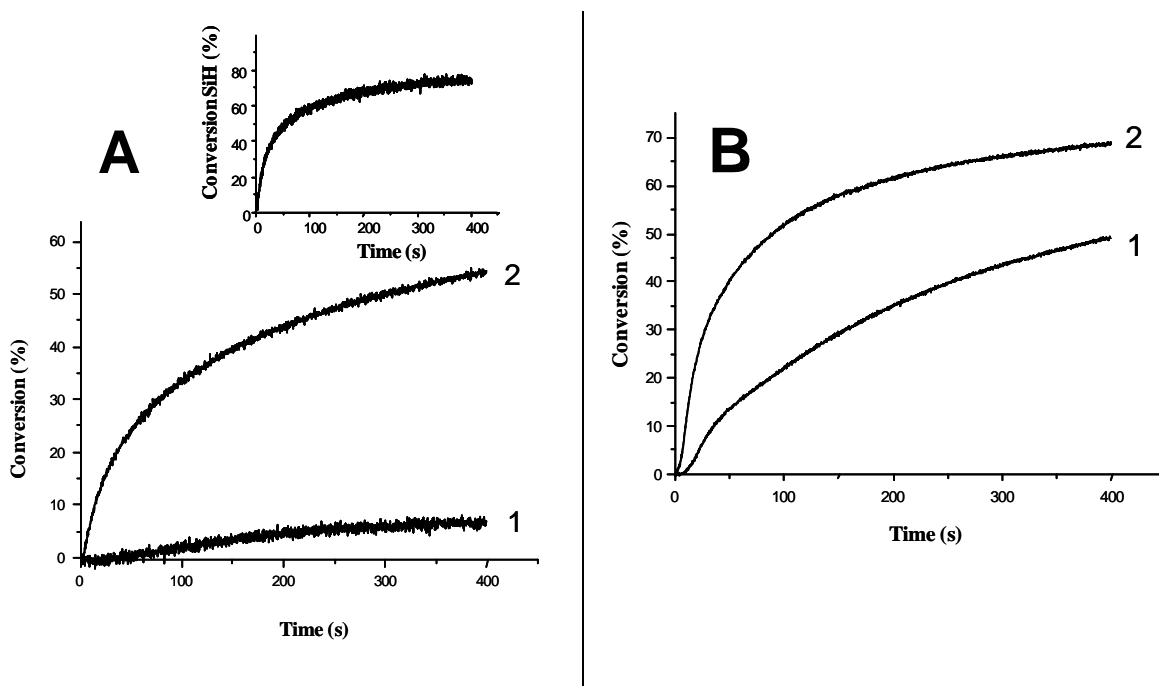


Figure 2. Cinétiques de polymérisation sous air de : **ESO (A)** et **LDO (B)**. (A) irradiation avec une diode laser (405 nm) en présence de (1) BAPO/Ph₂I⁺ (1%/1% w/w) et (2) BAPO/TTMSS/Ph₂I⁺ (1 %/3 %/ 1% w/w). Insert: conversion Si-H pour (2). (B) irradiation avec une lampe xénon en présence de (1) BAPO/Ph₂I⁺ (1%/1% w/w) et (2) BAPO/TTMSS/Ph₂I⁺ (1 %/3 %/ 1% w/w).

Par contre comme précédemment pour une irradiation solaire, le système ITX/Ph₂I⁺ permet une polymérisation déjà assez efficace qui n'est que légèrement améliorée par l'ajout de TTMSS [14]. Une diminution du temps d'inhibition de la polymérisation sous air est principalement observée par ajout de TTMSS. Un tel comportement avait déjà été observé pour la FRPCP d'autres monomères époxy [9]. Malgré le faible effet sur la conversion du monomère, une consommation élevée en Si-H est à noter.

Dans le cas des irradiations avec une diode laser et d'une lampe xénon, les intensités lumineuses utilisées sont assez faibles et presque semblables : 8 et 6,7 mW.cm⁻², respectivement, dans la gamme d'absorption des photoamorceurs utilisés (TPO et BAPO) 390-420 nm [14]. Pour les expériences réalisées avec une lampe xénon, la quantité de lumière absorbée par ITX (0,1%), BAPO

(1%) et TPO (1%) sont dans un rapport de 0,33; 1; 0,25 [14], (l'absorption de TTMSS ou de Ph_2I^+ peut être négligée pour $\lambda > 320$ nm). La procédure pour déterminer la quantité de lumière absorbée a été présentée en détails dans [7]. Ceci est en accord avec les meilleures vitesses de polymérisation obtenues avec le BAPO par rapport à TPO, mais cette différence assez faible suggère cependant que le TPO présente une réactivité intrinsèque plus élevée que le BAPO [14]. Pour ITX, les cinétiques de polymérisation sont assez similaires à celles obtenues avec le BAPO : cela montre que le rendement quantique d'amorçage en présence de ITX est probablement meilleur. Une tendance similaire est observée pour l'irradiation avec une diode laser (405 nm) où les rapports calculés entre les intensités lumineuses absorbées sont de 0,25, 1, 0,25 pour ITX (0,1%), BAPO (1%) et TPO (1%).

Les cinétiques de polymérisation de l'ESO et du LDO ont également été comparées (*Figure 3*) à celle d'une structure bien connue et largement utilisée dans la photopolymérisation cationique: EPOX. LDO et EPOX sont caractérisés par des cinétiques de polymérisation proches alors que l'ESO présente une réactivité plus faible.

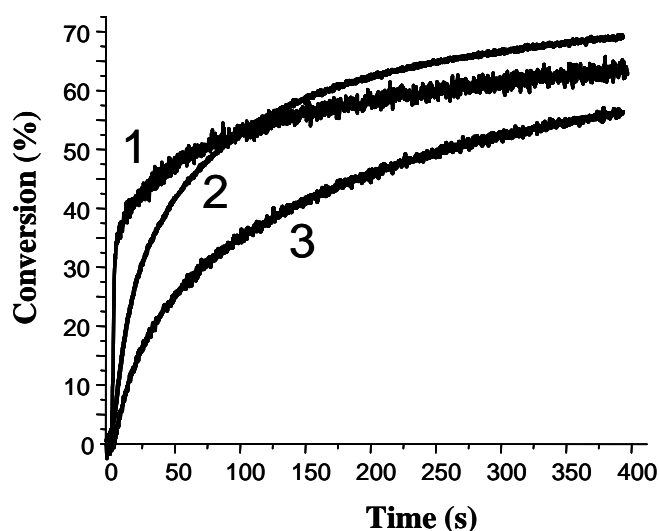


Figure 3. Cinétiques de photopolymérisation sous air du (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX) (1); LDO (2) et ESO (3) sous irradiation avec une diode laser (405 nm) et en présence d'un système amorceur BAPO/TTMSS/ Ph_2I^+ (1%/3%/1% w/w).

Toutes ces expériences montrent que des surfaces sèches au touché incolores et basées sur des monomères cationiques renouvelables peuvent être formées en utilisant un processus de FRPCP par une irradiation sous air et avec des faibles intensités lumineuses. Ces résultats remarquables peuvent être attribués à l'utilisation de la chimie des radicaux silyles (voir après).

3. Mécanismes réactionnels :

a- Les systèmes à base de phosphine oxydes (TPO ; BAPO)

Après irradiation lumineuse du TPO, le radical phosphinoyle généré par coupure homolytique C-P est observé par RPE-Spin Trapping (**Figure 4A**): les constantes de couplage hyperfin (hfc) de ces adduits PBN ($a_N = 14,2$; $a_H = 2,9$; $a_P = 19,2$ G) sont en accord avec les valeurs déjà reportées dans la littérature pour ces radicaux [11]. De manière intéressante, en présence de TTMSS, ce radical phosphinoyle est converti en un radical silyle (**Figure 4B**). Les hfc ($a_N = 15,3$; $a_H = 5,4$ G) sont en accord avec la présence du radical tris(triméthylsilyl)silyle [7]. Ce processus correspond alors à une réaction de transfert d'hydrogène (**réaction 1**). Pour BAPO, une telle réaction (**réaction 2**) est également observée [14].

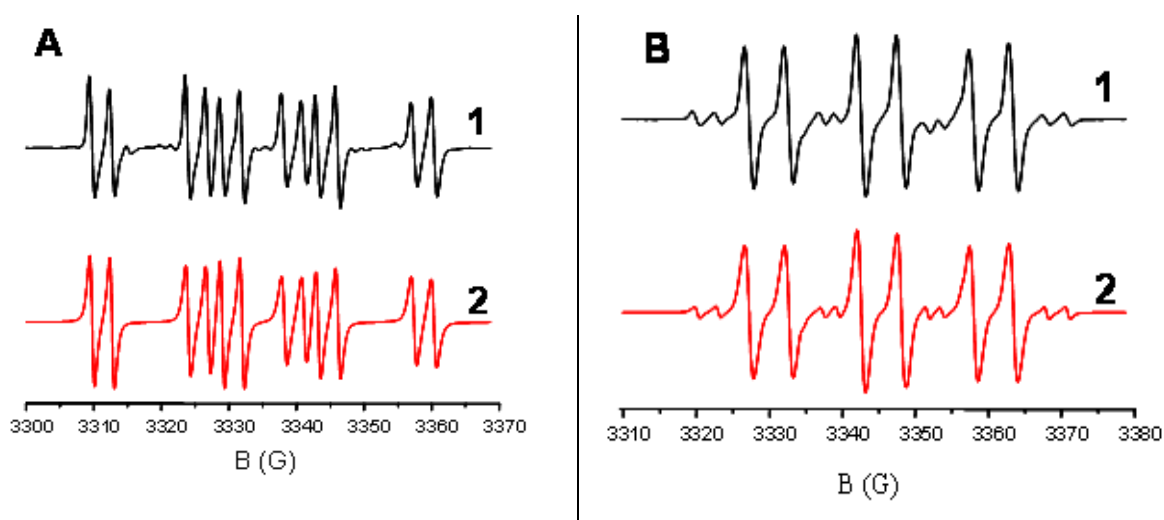
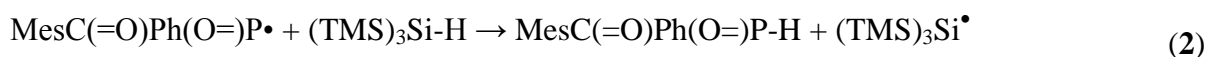


Figure 4. Spectres RPE Spin Trapping (1) expérimental et (2) simulé obtenus par irradiation de (A) TPO, (B) TPO/TTMSS (irradiation avec une lampe xénon; PBN 0,05 M).

Les constantes de vitesse des **réactions 1 et 2** ont été déterminées par LFP par l'observation directe des radicaux phosphinoyles de TPO et BAPO à 330 et 450 nm, respectivement (**Figure 5**) [12]. Des constantes de vitesse élevées ont été obtenues : $1,4 \cdot 10^7$ et $8,7 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour (1) et (2). Les radicaux benzoyles formés par la coupure C-P ne sont pas faciles à observer par RPE-ST ou LFP, lorsqu'ils sont produits à partir des phosphines oxydes. Toutefois, si on étudie un autre

photoamorceur (2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone - DMPA) qui permet une observation plus facile du radical benzoyle en RPE-ST [13], il convient de noter (*réaction 3*) que les radicaux silyles sont également générés [14]. Par conséquent, une contribution du radical benzoyle à un processus d'arrachement d'hydrogène du TTMSS par TPO et BAPO peut également être attendue.

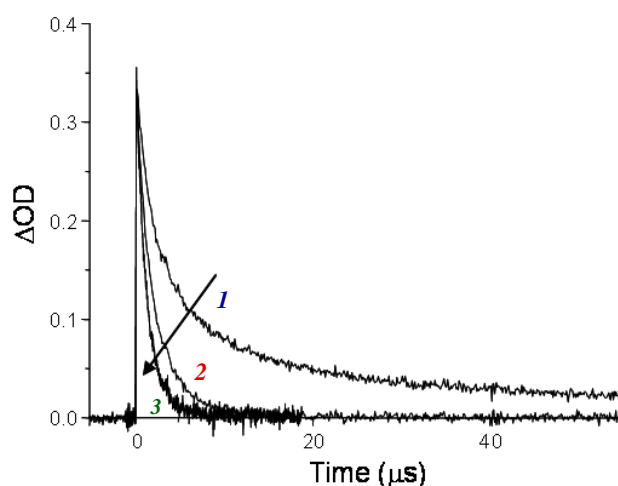
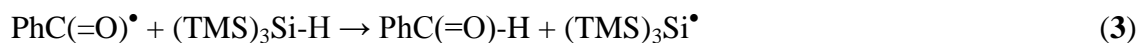


Figure 5. Cinétiques associées au radical phosphinoyle pour TPO (observation à 330 nm) pour différentes concentrations en TTMSS [0 (1); 0,027 (2) et 0,058 (3) M ; dans l'acétonitrile.

Les réactions de conversion (1) à (3) sont ici les principales réactions dans le système à trois composants, puisque la constante de vitesse d'oxydation de $(\text{TMS})_3\text{Si}^\bullet$ par le sel d'iodonium ($2,6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [9] est plus élevée que celles obtenues pour les radicaux phosphinoyles générés par TPO et BAPO ($k_{\text{ox}} < 1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) [10]. Le principal intérêt de l'addition du TTMSS est donc la formation de radicaux qui peuvent être plus facilement oxydés. Les cations silyliums sont aussi de bonnes structures d'amorçage de polymérisation comme cela a déjà été noté dans les chapitres précédents.

De manière intéressante, en gardant une quantité initiale en Si-H beaucoup plus élevée que la quantité en TPO ou BAPO, une conversion élevée est observée (~70%) démontrant que le TTMSS ne réagit pas seulement avec le radical phosphinoyle ou le radical benzoyle, mais aussi avec le radical phényle provenant de la réduction de Ph_2I^+ (*Schéma 2*).

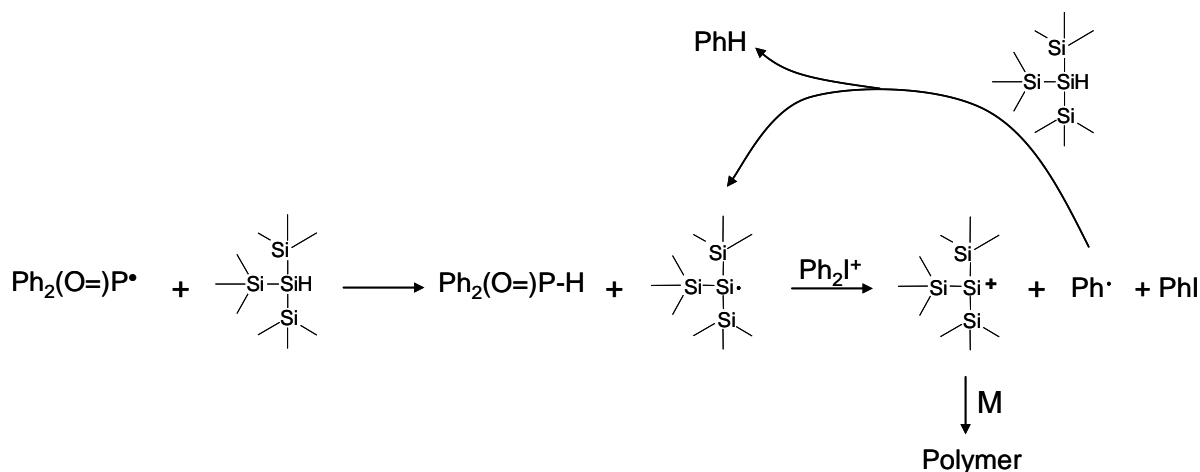


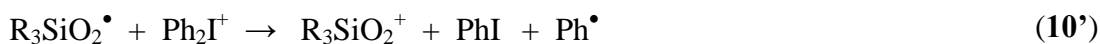
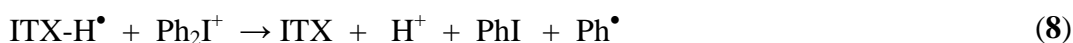
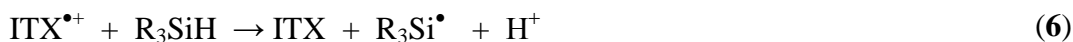
Schéma 2.

Les considérations cinétiques peuvent être faites en prenant compte les différentes constantes de vitesse d'interaction (k_{int}) déterminée dans l'acétonitrile ainsi que les différentes constantes de vitesse de diffusion (k_{diff}) calculées pour les monomères. Les viscosités de ces monomères sont de 450, 10 et 250 cP pour **ESO**, **LDO** et **EPOX**, respectivement. Les k_{diff} correspondantes ont été calculées selon l'équation classique de Stokes-Einstein: $1,3 \cdot 10^7$; $5,9 \cdot 10^8$ et $2,4 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **ESO**, **LDO** et **EPOX**, respectivement. En conséquence, les k_{int} mesurées en solution sont trouvées inférieures aux k_{diff} ce qui indique qu'elles ne sont pas limitées par la diffusion. Il est clairement montré que les radicaux phosphinoylés réagissent de manière préférentielle avec le TTMSS par rapport à l'oxygène ($k_{1-2} [\text{TTMSS}] \gg k_{\text{O}_2} [\text{O}_2]$: $1,3 \cdot 10^6$ vs. $2,6 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'**ESO**). L'interaction des phosphinoylés avec les monomères peut probablement être négligée ($k < 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces résultats sont en plein accord avec le *Schéma 2*.

b- Le système à base d'ITX :

L'ajout de TTMSS au système ITX/ Ph_2I^+ conduit à une faible augmentation de la vitesse de polymérisation. Toutefois, une conversion très élevée en Si-H est obtenue (~70%). Cela démontre qu'un processus d'arrachement d'hydrogène se produit. Comme déjà suggéré dans [9] et en tenant compte des interactions précédemment discutées pour les systèmes ITX/ Ph_2I^+ et radical/ Ph_2I^+ [1-2], un mécanisme plausible (*réactions 4-10*) devrait impliquer i) un processus de transfert d'électron efficace $^3\text{ITX}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (*réaction 4*) qui favorise la décomposition du sel d'iodonium [1-2,9] ($k = 9,6 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) [9], ii) une forte interaction $^3\text{ITX}/\text{R}_3\text{SiH}$ (*réaction 5*) ($k = 4,1 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) associée à un rendement quantique élevé en cétyle ($\Phi_K = 0,7$ [21]), iii) une désactivation inefficace du triplet par le monomère ($k < 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), iv) une réaction d' $\text{ITX}^{\bullet+}$ (*réaction 6*) et du radical phényle

(*réaction 7*) avec le silane [9]. D'autres processus (*réactions 8-10*) plus classiques (voir chapitres précédents) peuvent également être invoqués pour la formation des espèces cationiques [9].



Le processus d'interaction entre ${}^3\text{ITX}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ était déjà très efficace et conduit à la formation des espèces amorceurs $\text{ITX}^{\bullet+}$ (*réaction 4*), l'ajout de TTMSS n'améliore alors pas considérablement le processus. Toutefois, les interactions ${}^3\text{ITX}/\text{R}_3\text{SiH}$; $\text{ITX}^{\bullet+}/\text{R}_3\text{SiH}$ et $\text{Ph}^\bullet/\text{R}_3\text{SiH}$ expliquent la conversion élevée en Si-H (*Figure 6*).

En effet, ${}^3\text{ITX}$ réagit préférentiellement avec TTMSS plutôt qu'avec Ph_2I^+ ($k_5 [\text{TTMSS}] \gg k_4 [\text{Ph}_2\text{I}^+]$: $1,7 \cdot 10^6$ vs. $5,5 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'ESO). Avec une quantité initiale en Si-H plus élevée que la quantité en ITX, la conversion élevée en Si-H observée dans la *Figure 6* (~70%) démontre que le TTMSS ne réagit pas seulement avec ${}^3\text{ITX}$ mais aussi avec les intermédiaires (Ph^\bullet , $\text{ITX}^{\bullet+}$) en accord avec les *réactions 6-7*.

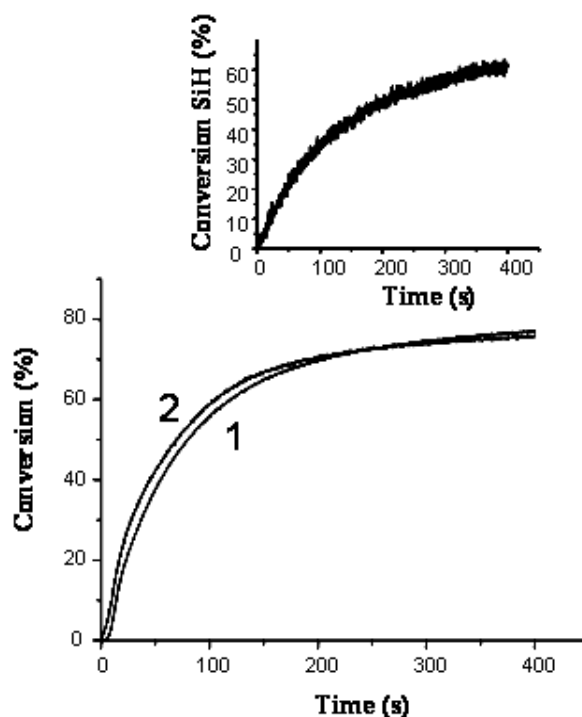


Figure 6. Cinétiques de photopolymérisation sous air du **LDO**. Irradiation avec une lampe xénon en présence de (1) ITX/Ph_2I^+ (0.1 %/1% w/w) et (2) $ITX/TTMSS/Ph_2I^+$ (0.1 %/3 %/ 1% w/w). Insert: conversion Si-H pour (2).

4. Conclusion :

Dans cette partie, de nouveaux systèmes basés sur la chimie des radicaux silyles sont proposés pour l'amorçage de la polymérisation cationique d'une huile de soja époxydée (**ESO**) et du dioxyde de limonène (**LDO**) comme monomères renouvelables. Une excellente efficacité est trouvée lors d'une irradiation solaire et sous air. Cette contribution est à mettre en parallèle à d'autres études sur le développement de la chimie verte dans le radiation curing. L'intérêt de l'approche proposée est la possibilité de travailler avec des films sous lumière solaire en contact direct avec l'atmosphère pour obtenir une surface sèche au touché.

Références

- [1] a) Crivello J.V., Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization, 2nd Ed.; Bradley, G., Ed.; New York, **1998**; b) Crivello J.V., Ring-Opening Polymerization, Brunelle, D.J., Ed.; Hanser: Munich, **1993**; c) Fouassier J.P., "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamental and Applications", Hanser Publishers, New-York, **1995**; d) Fouassier J.P., "Photochemistry and UV Curing", Ed., Researchsignpost, Trivandrum India, **2006**.
- [2] a) Fouassier J.P., Rabek, J.F., In "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Eds., Elsevier Science Publishers LTD, London, **1993**; b) Tehfe M.A., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8669.
- [3] Crivello J.V. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 692.
- [4] Chakrapany S., Crivello J.V., *J. Macromol. Sci.: Pure Appl. Chem.* **1998**, 4, 691.
- [5] Ortiz R.A., Lopez D.P., de Lourdes Guillen Cisneros M., Valverde J.C.R., Crivello J.V., *Polymer*, **2005**, 46, 1535.
- [6] a) Crivello J.V., *J. Macromol. Sci. Part A*, **2009**, 46, 474 ; b) Crivello J.V., Bulut U., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 5217.
- [7] Lalevée J., Blanchard N., El-Roz M., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 4180.
- [8] a) Lalevée J., Dirani A., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 3042 ; b) Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 469, 298.
- [9] Lalevée J., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 2008.
- [10] Yagci Y., Schnabel W., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1987**, 8, 209.
- [11] Brunton G., Gilbert B.C., Mawby R.J., *J Chem Soc Perkin Trans II*, **1976**, 650.
- [12] a) Sluggett G.W., McGarry P.F., Koptuyug I.V., Turro N.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7367; b) Jockusch S., Landis M.S., Freiermuth B., Turro N.J., *Macromolecules*, **2001**, 34, 1619.
- [13] Criqui A., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, 209, 2223.
- [14] Tehfe M.A., Lalevée J., Gignes D., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2010**, 43, 1364.

Chapitre VI : Polymérisation cationique sensibilisée par les radicaux silyles pour des systèmes utilisant des photoamorceurs commerciaux

Les recherches menées au cours de cette thèse sur les radicaux silyles ont mis en avant différentes propriétés intéressantes. Nous avons développé la chimie des radicaux silyles pour la conception de nouveaux systèmes photoamorceurs qui permettent la polymérisation dans des conditions aérées et sous une irradiation visible [1-3]. Ce résultat a été attribué au comportement spécifique du radical centré sur le silicium (R_3Si^\bullet) en présence d'oxygène ainsi qu'à la formation d'espèces cationiques amorçantes (R_3Si^+) très efficaces.

Nous allons montrer que cette approche peut être généralisée à des photoamorceurs (PA) commerciaux et déjà bien connus. En FRPCP, le changement de PA conduit à la formation de radicaux différents (R^\bullet) ainsi que de différentes espèces cationiques (R^+) [4-11]: l'efficacité du système est donc fortement dépendante du rendement quantique de formation de R^\bullet et la capacité du cation R^+ pour l'ouverture de cycle époxy. Dans ce chapitre, l'idée de base consiste à générer le même cation R^+ quel que soit le système PA utilisé. Nous proposons (*Schéma 1*) d'utiliser un système PA/silane/ On^+ dans lequel PA sera un photoamorceur commercial. L'avantage est de rendre notre approche plus facile d'accès pour des applications pratiques.

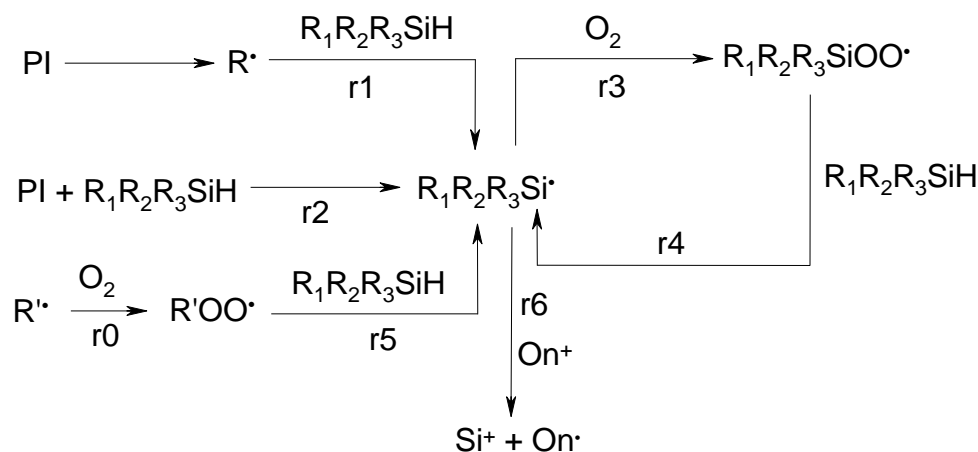


Schéma 1.

Cette approche devrait aboutir à différents avantages :

- i) un choix approprié de photoamorceur permet de régler facilement la gamme d'absorption (du proche UV au visible) ;
- ii) un radical silyle efficace R_3Si^\bullet sera généré (*r1*, *r2*) ;

- iii) les radicaux R_3Si^\bullet sont utiles pour vaincre l'inhibition par l'oxygène (**r0**, **r3**), la conversion des peroxydes (**r4 et r5**) est aussi importante de ce point de vue ;
- iv) les radicaux silyles créés dans **r4**, **r5** nécessitent la présence d'oxygène ;
- v) la même structure cationique R_3Si^+ est formée (**r6**) pour tous les PA. Le sel d'onium (On^+) ne sert alors qu'à oxyder les silyles.

Les combinaisons PA/silane/ Ph_2I^+ peuvent donc apparaître comme des systèmes photoamorceurs polyvalents pour la polymérisation cationique sous air et sous irradiations douces (LEDs, lampes, diodes laser et lumière solaire). Ces systèmes couvrent un grand nombre de conditions expérimentales. Les composés utilisés : PA (**Schémas 2 et 3**), silanes (**Schéma 4**), les monomères époxy (**Schéma 5**) ont été utilisés avec des sources d'irradiation douces (lampe xénon, diodes laser à 405, 457, 473 et 532 nm, lumière solaire). La sensibilité spectrale des différents PA est représentée **Schéma 6**.

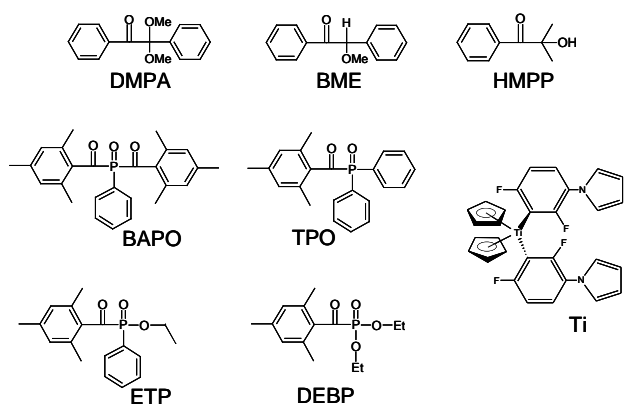


Schéma 2.

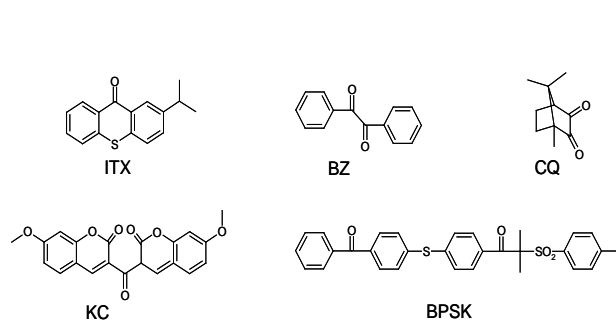


Schéma 3.

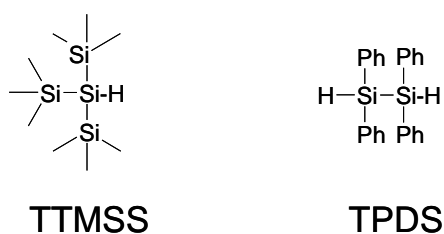


Schéma 4.

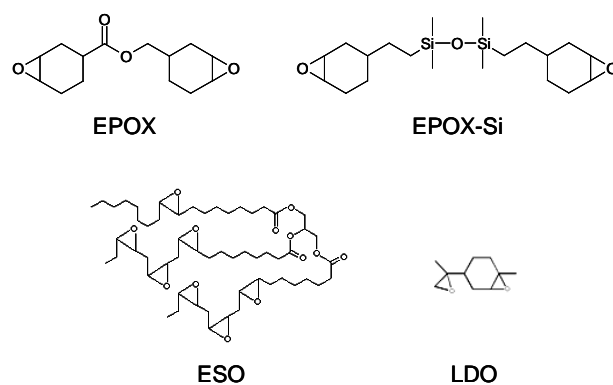


Schéma 5.

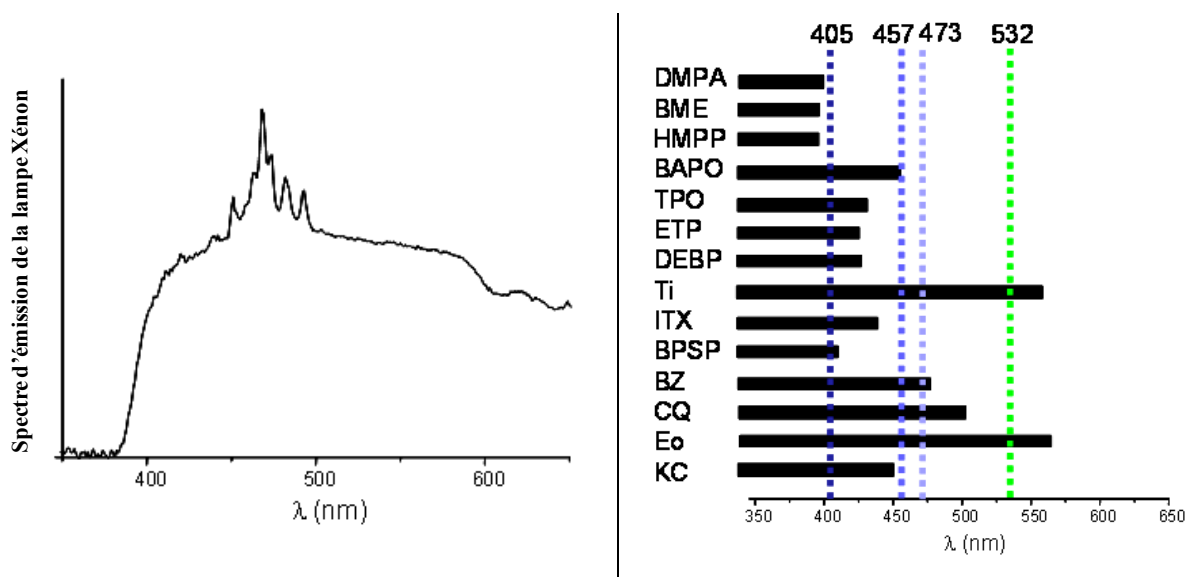


Schéma 6.

En raison de leurs spectres d'absorption, les PA choisis permettent des couvertures efficaces des spectres d'émission de la lampe xénon et des différentes diodes laser (*Schéma 6*) : pour le proche UV: DMPA, BME, HMPP; proche UV/visible (jusqu'à 400/450 nm): BAPO, TPO, ETP, DEBP, ITX, BZ, CQ, KC, BPSK ; visible (450/580 nm): Ti, Eo.

Dans ce chapitre, les différents radicaux formés seront caractérisés grâce à différentes techniques expérimentales (photolyse laser éclair (**LFP**), Résonance Paramagnétique Electronique (**RPE**)). De même, ces techniques ont été utilisées pour une meilleure compréhension de la réactivité sous air. Les mécanismes associés seront mis en évidence. L'amorçage de la photopolymérisation sera aussi étudié grâce à un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier **RT-FTIR**. Ces composés ne posent pas de problèmes de solubilisation ou d'odeur ce qui est important pour des applications pratiques.

1. Les composés étudiés :

Les composés étudiés sont représentés dans les *Schémas 2-5*. Les différents systèmes photoamorceurs de type I sont (*Schéma 2*): phosphine oxide, phényl bis(2,4,6-triméthyl benzoyl) (**BAPO**) ; diphényl (2,4,6-triméthylbenzoyl)- phosphine oxide (**TPO**); éthyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphinate (**ETP**) (Lucirin **TPO-L**); diéthyl Benzoylphosphonate (**DEBP**); 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (**DMPA**); benzoin méthyl éther (**BME**); 2-hydroxy-2-méthyl-

1-phényl-1-propanone (**HMPP**); bis (η 5-2,4-cyclopentadien-1-yl) bis[2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl) phényl]titanium (**Ti**).

Pour les systèmes de type II, différents photoamorceurs (PA) ont été sélectionnés (**Schéma 3**): 2-isopropylthioxanthone (**ITX**); benzil (**BZ**); camphorquinone (**CQ**); 3,3'-carbonylbis-(7-méthoxycoumarin) (**KC**); 1-[-(4-benzoylphénylsulfanyl)Phényl]-2-Méthyl-2-(4-Méthylphénylsulfonyl)propan-1-one (**BPSK**, Esacure 1001 de Lamberti) et l'Eosin-Y (**Eo**).

Les additifs/co-amorceurs sélectionnés sont des organosilanes (**Schéma 4**): tris(triméthylsilyl)silane (**TTMSS**) et le tétraphényldisilane (**TPDS**).

Les monomères époxy suivants ont été choisis (**Schéma 5**): (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX** de Cytec - Uvacure 1500); Bis[2-(3,4-époxy cyclohexyl)éthyl]tétraméthylsiloxane (**EPOX-Si** de Gelest), l'huile de soja époxydée (**ESO**) (Arkema) (Ecepoxy; teneur en époxy: 3,7 M/kg) et le dioxyde de limonène (**LDO**) (Millennium Speciality Chemicals).

2. Photoamorceurs de type I pour la polymérisation cationique dans les systèmes PA/silane/ Ph_2I^+ :

2.1. Expériences de photopolymérisation :

Comme attendu, pour les différents photoamorceurs de type I étudiés (**Schéma 2**), une faible efficacité de polymérisation cationique est observée pour la combinaison de PA/ Ph_2I^+ (**Figure 1A**). Ceci peut être attribué à la forte inhibition par l'oxygène des radicaux primaires. Ces peroxydes formés ne sont alors pas oxydables. L'utilisation des PA proche UV/visible (BAPO) (**Figure 1B**) ou des PA visible (Ti) (**Figure 2**) sous une irradiation avec une diode laser donne les mêmes résultats.

D'une manière intéressante, l'ajout d'un silane (TTMSS ou TPDS) à ces systèmes PA/ Ph_2I^+ conduit à une augmentation de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale (**Figures 1 et 2**).

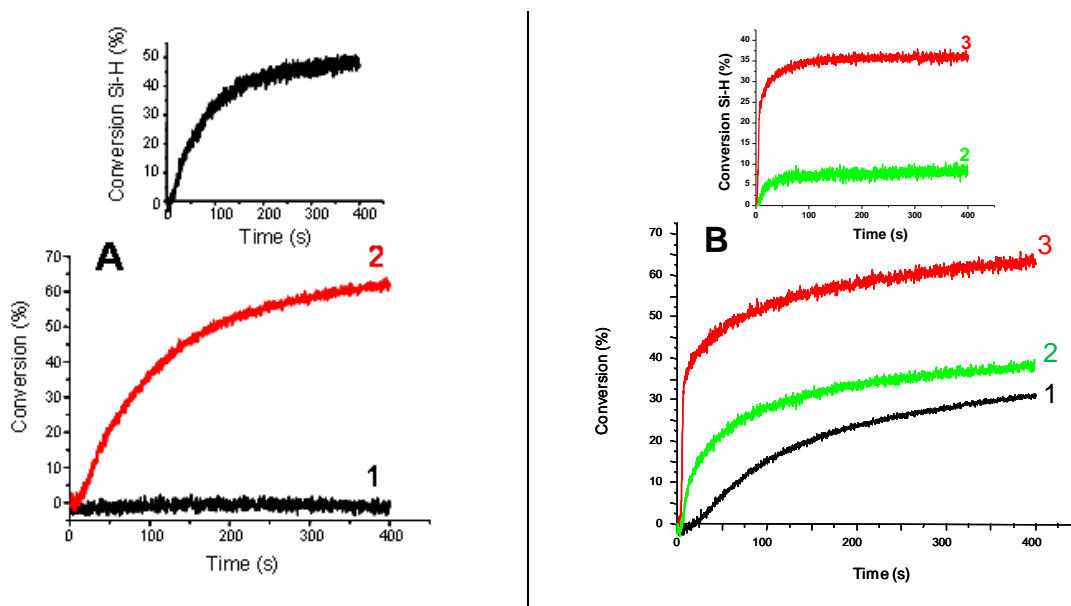


Figure 1. (A) Cinétiques de photopolymérisation sous air du (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX**) pour une irradiation avec une lampe xénon ($\lambda > 390$ nm) en présence de (1) HMPP/ Ph_2I^+ (1%/1% w/w) et (2) HMPP/TTMSS/ Ph_2I^+ (1%/3%/1% w/w). Insert: conversion Si-H pour (2). (B) Cinétiques de photopolymérisation sous air de l'**EPOX** pour une irradiation avec une diode laser (405 nm) en présence de (1) BAPO/ Ph_2I^+ (1%/1% w/w); (2) BAPO/TPDS/ Ph_2I^+ (1%/3%/1% w/w) et (3) BAPO/TTMSS/ Ph_2I^+ (1%/3%/1% w/w). Insert: conversion Si-H pour (2) et (3).

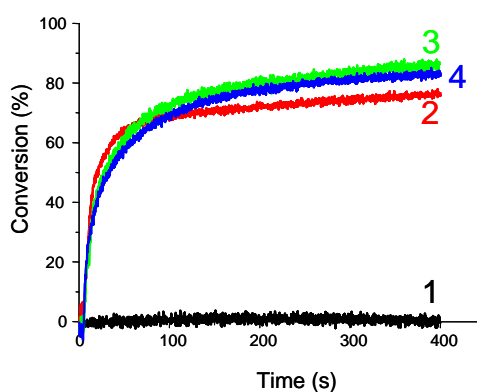


Figure 2. Cinétiques de photopolymérisation sous air de l'**EPOX** pour une irradiation avec différentes diodes laser en présence de (1) Ti/ Ph_2I^+ (1%/2% w/w) à 473 nm; (2) Ti/TTMSS/ Ph_2I^+ (1%/3%/2% w/w) à 457 nm; (3) Ti/TTMSS/ Ph_2I^+ (1%/3%/2% w/w) à 473 nm et (4) Ti/TTMSS/ Ph_2I^+ (1%/3%/2% w/w) à 532 nm.

2.2. Rôle des monomères :

Le choix des monomères a été limité aux époxy car ils sont largement représentatifs des monomères cationiques utilisés dans le radiation curing.

D'une manière générale, les différentes combinaisons PA/silane/ Ph_2I^+ conduisent à une polymérisation efficace des différents monomères (**EPOX**, **EPOX-Si**, **ESO** et **LDO**) sous air et pour diverses sources de lumière (lampe Xe, diodes laser à 405, 457, 473 et 532 nm, lumière solaire). Une augmentation de $[\text{Ph}_2\text{I}^+]$ conduit également à une meilleure polymérisation [**3a**].

Les systèmes amorceurs et les monomères conduisant à conversion finale supérieure à 50% après une irradiation 400 s ou une surface sèche au touché (après 3 heures d'exposition sous lumière solaire) sont rassemblés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Combinaisons PA/additif/ Ph_2I^+ conduisant à une photopolymérisation cationique efficace sous air (conversion finale > 50% pour 400 s d'irradiation, pour la lumière du soleil: surface sèche au touché après 3 heures d'irradiation).

Photoamorceur	Additif	Monomère	Conditions d'irradiations ^a
HMPP	TTMSS	EPOX	Xe
DMPA	TTMSS	EPOX	Xe
BME	TTMSS	EPOX	Xe
BAPO	TTMSS	EPOX; EPOX-Si; ESO; LDO	Xe, 405, 457, Soleil
TPO	TTMSS	EPOX; EPOX-Si; ESO; LDO	Xe, 405, Soleil
DEBP	TTMSS	EPOX	Xe, 405, Soleil
ETP	TTMSS	EPOX	Xe, 405
Ti	TTMSS	EPOX, EPOX-Si	Xe, 405, 457, 473, 532, Soleil

a: Xe (lampe xénon ; $\lambda > 390$ nm); 405, 457, 473, 532 (longueur d'onde des diodes laser); Soleil : rayonnement solaire.

Le TTMSS est généralement un meilleur additif que le TPDS. BME, ETP, TPO, BAPO et DEBP sont très efficaces pour une irradiation avec une diode laser à 405 nm. Ti permet de réaliser des excellentes polymérisations jusqu'à 532 nm. Par exemple, des surfaces sèches au touché sont obtenues pour Ti, BME, BAPO avec une lampe xénon et avec une diode laser à 405 nm pour BAPO et Ti. Parmi ces PA, certains conduisent à des conversions finales élevées (après 400 s d'irradiation) en présence de TTMSS: 69% (BME), 63% (HMPP), 67% (BAPO), 63% (TPO), 80% (BPSK) pour une irradiation avec une lampe Xe, 64% (BAPO), 61% (TPO) pour une irradiation avec une diode laser 405 nm. Avec l'utilisation du BAPO, des conversions élevées sont également obtenues pour **EPOX-Si**, **ESO** et **LDO** sous une irradiation avec une diode laser 405 nm (55%, 52% et 65%,

respectivement). Il est généralement constaté que l'**ESO** présente une réactivité inférieure à celle des autres monomères (**EPOX**; **EPOX-Si**; **LDO**) : un comportement similaire avait déjà été observé [6i].

La stabilité au stockage des différentes formulations a été vérifiée pour les différents systèmes. Une bonne stabilité est trouvée pour quelques semaines de stockage à température ambiante et ceci sans utiliser d'atmosphère inerte [3a].

3. Photoamorceurs de type II pour la polymérisation cationique (PA/Silane/ Ph_2I^+) :

Pour les systèmes de type II, un effet important de TTMSS ou TPDS est également trouvé sur les cinétiques de polymérisation. Plusieurs exemples sont présentés dans la **Figure 3**.

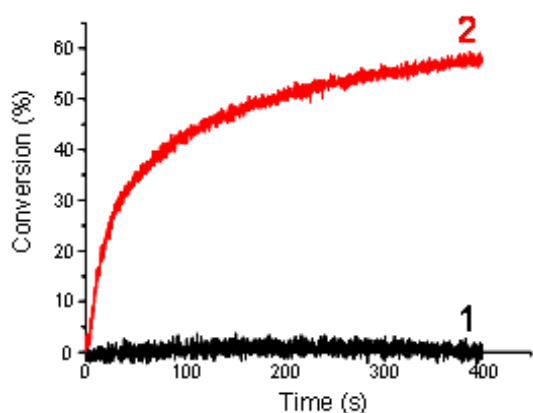


Figure 3. Cinétiques de photopolymérisation sous air de l'**EPOX** (irradiation diode laser 457 nm) en présence de différents systèmes amorceurs : (1) $\text{BZ}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (1 %/1% w/w) et (2) $\text{BZ}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (1 %/3%/1% w/w).

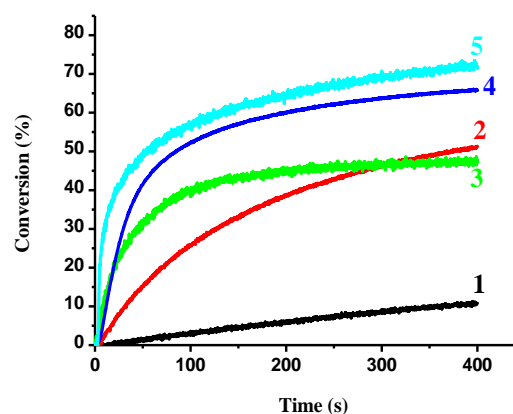


Figure 4. Cinétiques de photopolymérisation sous air des différents monomères (irradiation diode laser 473 nm) en présence de : (1) $\text{CQ}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (3 %/2% w/w) dans l'**ESO**; (2) $\text{CQ}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (3 %/3%/2% w/w) dans l'**ESO**; (3) $\text{CQ}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (3 %/3%/2% w/w) dans l'**EPOX-Si**; (4) $\text{CQ}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (3 %/3%/2% w/w) dans le **LDO**; (5) $\text{CQ}/\text{TTMSS}/\text{Ph}_2\text{I}^+$ (3 %/3%/2% w/w) dans l'**EPOX**.

En absence du silane, il n'y a presque pas de polymérisation observée. Lors de l'addition du silane, la polymérisation devient alors très efficace. Les différentes combinaisons PA/silane/ Ph_2I^+ conduisant à une conversion finale > 50% pour 400 s d'irradiation sont rassemblées dans le **Tableau**

2. Pour une irradiation solaire, le critère choisi est l'obtention d'une surface sèche au touché après 3 heures.

Tableau 2. Combinaisons de PA/silane/ Ph_2I^+ conduisant à un processus de polymérisation efficace sous air (la conversion finale > 50% pour 400 s d'irradiation, pour la lumière solaire: surface sèche au touché après 3 heures d'irradiation).

Photoamorceur	Additif	Monomère	Conditions d'irradiation ^a
ITX	TTMSS	EPOX; EPOX-Si; LDO; ESO	Xe; 405; Soleil
BPSK	TTMSS	EPOX	Xe; Soleil
BZ	TTMSS	EPOX; EPOX-Si	Xe; 405; 457; 473; Soleil
Eo	TTMSS	EPOX	Xe, 405, 457, 532; Soleil
CQ	TTMSS	EPOX; EPOX-Si; LDO; ESO	Xe; 405; 457; 473; Soleil
KC	TTMSS	EPOX	Xe, 405

a: Xe (lampe Xénon ; $\lambda > 390$ nm); 405, 457, 473, 532 (longueur d'onde des diodes laser) ; Soleil : rayonnement solaire.

Certains de ces PA conduisent en présence de TTMSS à des conversions finales élevées sous air (après 400 s d'irradiation) : 70% (ITX), 70% (BPSK), 79% (BZ) pour irradiation lampe Xénon ; 83 % (Eo) pour une irradiation avec une diode laser à 473 nm. L'augmentation du temps d'irradiation permet d'atteindre une conversion proche de 100% (92% avec BPSK après 1600 s d'irradiation).

L'effet d'une irradiation solaire n'a pas été étudié de manière systématique, mais il peut être noté que le BPSK, BZ et ITX conduisent à des surfaces sèche au touché après quelques heures d'irradiation.

Une "dark" polymérisation après une période courte d'irradiation se produit généralement dans les réactions de photopolymérisation cationique : la polymérisation continue alors que l'irradiation est stoppée. Ce phénomène a été étudié ici pour l'utilisation du BPSK et de CQ comme PA (**Figure 5**). Un tel processus n'est pas observé dans nos conditions expérimentales. Dans le cas de PA type I (Ti), une "dark" polymérisation se produit et des cinétiques similaires à celles observées pour une irradiation continue sont obtenues (**Figure 5A**).

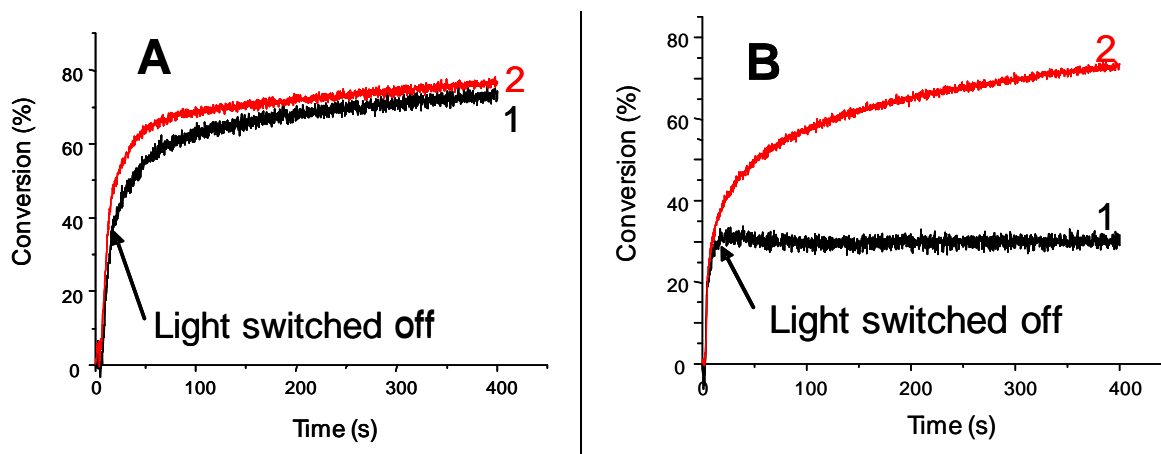


Figure 5. Cinétiques de polymérisation sous air de l'EPOX pour une irradiation avec une diode laser 457 nm en présence de différents systèmes amorceurs : (A) Ti/TTMSS/Ph₂I⁺ (1 %/3%/2% w/w) à 457 nm: (1) irradiation lumineuse pendant après 20 s et (2) sous une irradiation continue. (B) CQ/TTMSS/Ph₂I⁺ (3 %/3%/2% w/w) à 473 nm: (1) irradiation lumineuse pendant 10 s et (2) sous une irradiation continue.

La différence observée entre les systèmes de type I et II n'est pas entièrement comprise, mais elle peut être attribuée à un rendement plus élevé de formation des radicaux silyles pour les systèmes de type I par rapport au type II. Dans les systèmes de type II, la formation des radicaux est souvent en concurrence avec la désactivation des états excités par O₂ ou le monomère. Ce qui peut diminuer la quantité de radicaux formés.

4. Quelques considérations sur les mécanismes réactionnels :

Tous les résultats obtenus démontrent la polyvalence de l'utilisation de la chimie des radicaux silyles pour obtenir d'excellents systèmes amorceurs. Nous pouvons qualitativement discuter le comportement observé des combinaisons PA/silane/Ph₂I⁺. Les vitesses de polymérisation (R_p) sont fortement dépendantes des différences pour i) l'absorption du PA (*réaction 1*) pour une source de lumière donnée et ii) l'intensité de la lumière incidente I₀. En effet, la vitesse de polymérisation (R_p) est généralement liée à Φ_i et à I_{abs} où le Φ_i et I_{abs} sont le rendement quantique d'amorçage et la quantité de lumière absorbée, respectivement; I_{abs} est fonction de I₀ et de DO; Φ_i = Φ_{Rad} Φ_{Si+} Φ_{M+} où Φ_{Rad}, Φ_{Si+} and Φ_{M+} se rapportent au rendement quantique en radicaux silyles, le rendement quantique en cations silyliums et le rendement quantique en cations monomères (*réaction 2*), respectivement.

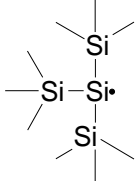
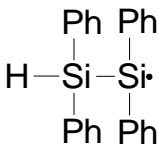
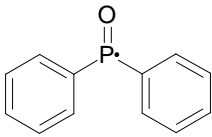


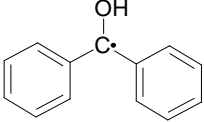
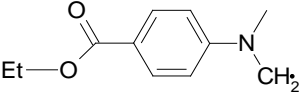
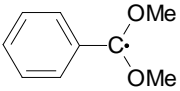

Φ_{Rad} est lié (*Schéma 1*) à l'efficacité de i) la production des radicaux silyles (*r1* et *r2*), ii) la conversion des radicaux peroxy en radicaux silyles (*r4* et *r5*), iii) la conversion des radicaux phényles (formés par décomposition de Ph_2I^+) en radicaux silyles (*r1*). L'efficacité de la réaction de consommation d'oxygène (*r0*) contribue indirectement à la quantité totale en silyles.

Le facteur déterminant pour Φ_{Rad} est probablement le processus d'arrachement d'hydrogène (*r1*, *r2*, *r4*, *r5*) qui se traduit par la consommation Si-H lors de la polymérisation (voir *Figure 1B*). Pour TPDS, une faible conversion Si-H est observée par rapport à TTMSS. Cela peut être attribué à l'énergie de liaison Si-H plus élevée sur ce composé qui rend le processus moins efficace (79,8 et 88,5 kcal/mol pour TTMSS et TPDS, respectivement [12]). La consommation Si-H augmente avec $[\text{Ph}_2\text{I}^+]$: ceci est conforme avec un arrachement d'hydrogène de R_3SiH par Ph^\bullet conduisant ensuite à une augmentation de la production de cations silyliums [3a]. Comme dans les systèmes de type I, la conversion Si-H du TPDS dans les PA de type II est faible en accord avec la plus faible propriété de donneur d'hydrogène de ce composé.

Le rendement Φ_{Si^+} est susceptible d'être élevé pour les radicaux silyles car ils sont facilement oxydables (*r6*) [2]. En effet, des calculs de modélisation moléculaire ont montrés des potentiels d'ionisation faibles par rapport à d'autres structures précédemment proposées dans la littérature pour la FRPCP (*Tableau 3*). Ceci est aussi en accord avec les constantes de vitesse d'oxydation k_{ox} ($\text{R}^\bullet/\text{Ph}_2\text{I}^+$) élevées pour ces composés (comparées à d'autres structures dans le *Tableau 3*).

Tableau 3. Potentiels d'ionisation (PI) pour les radicaux et énergies d'interaction des différents cations avec l'oxyde de cyclohexène (CHO) utilisé comme modèle.

Radicaux	PI (eV)	E_{int} (cation/CHO) (kJ/mol)
	6.2 ($k_{\text{ox}} = 2.6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	152
	5.6 ($k_{\text{ox}} = 2.2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	151
	6.6 ($k_{\text{ox}} < 1.0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	145

	5.9 ($k_{ox} = 3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	105
	5.8 ($k_{ox} = 1.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	72
	5.8	85
	6.2	109

Le rendement Φ_{M^+} devrait également être élevé: en effet, les cations silyliums ont déjà été proposés comme des excellentes structures d'amorçage pour la polymérisation de monomères époxy (*réaction 2*) [4]. Les énergies d'interaction E_{int} (exprimée comme l'exothermicité de la *réaction 2* et calculée par modélisation moléculaire - UB3LYP/6-31+G*) pour les différents couples cation/CHO sont présentées dans le **Tableau 3**. E_{int} pour R_3Si^+/CHO est beaucoup plus élevée que pour les autres cations (en particulier centrés sur le carbone). Ce résultat est lié à l'énergie de liaison Si-O très élevée par rapport à celle de la liaison C-O [13] qui assure une grande réactivité de R_3Si^+ pour la fonction époxy. Pour les radicaux phosphinoyles, E_{int} est assez proche de celle des radicaux silyles, mais leur oxydation est beaucoup plus difficile.

5. Conclusion :

Tous les résultats présentés dans ce chapitre démontrent l'intérêt de l'approche actuelle concernant la chimie des radicaux silyles pour le processus de FRPCP. Les systèmes PA disponibles dans le commerce fonctionnent sous air ; la présence de l'oxygène est même un point favorable. Des conversions très élevées sont atteintes. La meilleure capacité d'amorçage de polymérisation de PA/ R_3SiH/Ph_2I^+ (par rapport à celle de PA/ Ph_2I^+) se trouve sur le rôle particulier de la chimie des silyles et la réactivité unique des cations silyliums.

Nous croyons qu'un PA n'est pas strictement nécessaire: il est seulement nécessaire de former des radicaux peroxydes qui pourront être convertis en silyles. L'étape d'oxydation du silyle pourrait également être réalisée par un autre agent oxydant (sel d'argent ...) et pas nécessairement par un sel d'iodonium [14].

Références

- [1] Lalevée J., Dirani A., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 2003.
- [2] Lalevée J., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2008.
- [3] a) Tehfe M.A., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8669; b) Tehfe M.A., Lalevée J., Gigmes D., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2010**, 43, 1364.
- [4] Yagci Y., Reetz I., *Progr. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1485.
- [5] Arsu N., Hizai G., Yagci Y., *Macromol. Reports*, **1995**, 1257.
- [6] a) Ledwith A., *Polymer*, **1978**, 19, 1217; b) Baumann H., Timpe H.J., *Z. Chem.*, **1984**, 24, 18. c) Yagci Y., Schnabel W., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1987**, 8, 209; d) Yagci Y., Kminek I., Schnabel W., *Polymer*, **1993**, 34, 426; e) Yagci Y., Ledwith A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1988**, 26, 1911; f) Crivello J.V., Sangermano M., *J. Polym. Sci. Part A : Chem*, **2001**, 39, 343; g) Dursun C., Degirmenci M., Yagci Y., Jockusch S., Turro N.J., *Polymer*, **2003**, 44, 7389; h) Crivello J.V., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 866; i) Crivello J.V., *J. Macromol. Sci. Part A*, **2009**, 46, 474.
- [7] Bi Y., Neckers D.C., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3683.
- [8] Yagci Y., Hepuzer Y., *Macromolecules*, **1999**, 32, 6367.
- [9] Degirmenci M., Onen A., Yagci Y., Pappas S.P., *Polym. Bull.*, **2001**, 46, 443.
- [10] Yagci Y., Borbley J., Schnabel W., *Eur. Polym. J.*, **1989**, 25, 129.
- [11] Yagci Y., Pappas S.P., Schnabel W., *Z. Naturforsch.* **1987**, 42A, 1425.
- [12] El-Roz M., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8725.
- [13] Luo Y.R. "Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds.", CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **2002**.
- [14] Souane R., Tehfe M.A., Lalevée J., Gigmes D., Fouassier J.P., *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 1441.

Chapitre VII : Polymérisation thermique cationique activée à température ambiante

1. Introduction :

L'énergie d'activation nécessaire pour induire les réactions chimiques peut être apportée soit sous forme de chaleur soit sous forme de rayonnement (lumière, faisceau d'électrons, micro-ondes...). Les réactions de polymérisation sont très souvent amorcées par voie thermique. Ces procédés, parfois lents, sont relativement coûteux en énergie et nécessitent généralement des solvants. Cependant, pour polymériser de fortes épaisseurs ou des milieux fortement chargés (pigment), la polymérisation thermique reste indispensable.

De manière thermique et/ou photochimique, les polymérisations radicalaires ont fait l'objet de nombreuses études [1a]. Pour ce mode, les processus d'amorçage redox sont très attractifs en raison de l'absence de solvants et de l'utilisation de faibles températures de réaction. Cependant, ces processus souffrent d'un fort inconvénient lié à l'inhibition par l'oxygène [1-2]. En effet, les radicaux amorceurs et propageants sont piégés par l'oxygène et convertis en radicaux peroxy stables. Ce phénomène se traduit par une diminution de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale [3-4].

Pour la polymérisation cationique, une telle inhibition n'existe pas. Des systèmes redox capables d'amorcer une polymérisation cationique ont déjà été proposés [5-8]. Récemment, de nouvelles combinaisons (bi-composants) à base de sel d'onium (diaryliodonium ou de sel triarylsulfonium) et d'un organosilane (R_3Si-H) comme agent réducteur ont été élégamment proposées. La réaction redox est alors catalysée par des complexes de métaux nobles (platine, palladium, rhodium) et conduit à un cation silylium qui attaque directement l'époxy et/ou réagit avec l'eau pour former un acide de Bronstedt [9]. D'autres systèmes utilisant un diaryliodonium hexafluorophosphate et un dialkylborane ont également été proposés : dans ce cas, le processus redox génère un borane fluorés et un pentafluorure de phosphore qui agit comme un acide de Lewis pour la polymérisation par ouverture du cycle [10].

Dans cette partie, nous proposons de nouveaux systèmes redox à deux composants basés sur la combinaison d'organosilane/sel d'argent (*Schéma 1*) afin d'amorcer une polymérisation thermique de monomères époxy et de vinyle éther. Ce travail a été réalisé sous air et à température ambiante. Cette approche combine deux axes intéressants : i) l'utilisation fascinante des organosilanes [11] et

ii) l'intérêt général pour l'incorporation in situ de particules métalliques dans un film de polymère (insertion ici de Ag (0) qui peut être très utile pour la conception de polymères bactéricides) [12]. L'incorporation de Ag(0) grâce à des processus de photopolymérisation a été présentée dans [13].

2. Composés étudiés :

Les composés étudiés sont représentés dans le *Schéma 1*. Les produits tris-(triméthylsilyl)silane (**TTMSS**), diphenylsilane (**DPSi**), et le diméthylphénylsilane (**DMPSi**) (Aldrich) ont été utilisés avec la meilleure pureté disponible. Les sels d'argent sélectionnés sont : **AgSbF₆** et **AgBF₄**. Les monomères sélectionnés sont : (3,4-époxy-cyclohexane) méthyl 3,4-époxy-cyclohexyl-carboxylate (**EPOX** de Cytec ou Uvacure 1500) et le triéthylène-glycol-divinyl-éther (**DVE-3** - Aldrich).

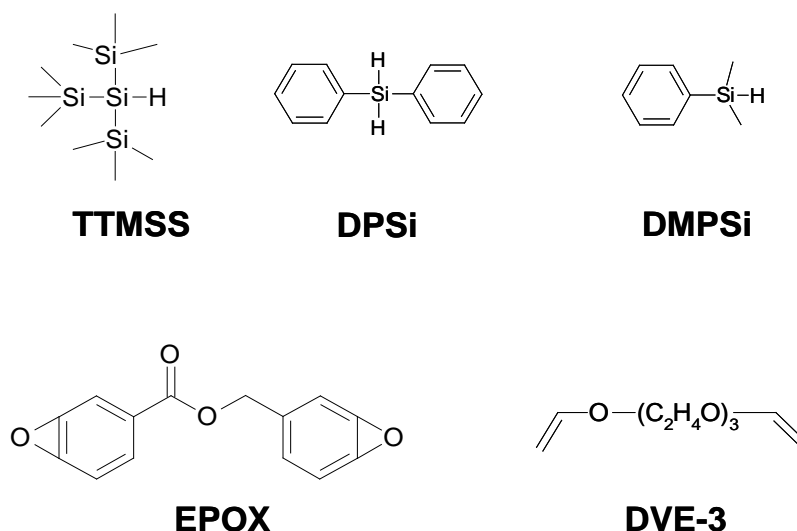


Schéma 1.

3. Réactivité en polymérisation :

Le sel d'argent (0.5% w/w) est dissous dans le monomère choisi (**EPOX** ou **DVE-3**) et l'organosilane est introduit dans la formulation par une seringue à température ambiante. La polymérisation est effectuée dans un pilulier pour un échantillon de 1 gramme. Le suivi de la polymérisation est réalisé par un suivi de la température de l'échantillon (thermocouple DaqPro-5300, résolution de 0,1 °C). Un agitateur magnétique est en contact avec le pilulier pour assurer une bonne homogénéité de l'échantillon. L'ajout du silane dans la formulation correspond à $t = 0$ s. Comme la plupart des polymérisations cationiques ont lieu rapidement et avec la libération d'une grande quantité de chaleur (réaction exothermique), il a été démontré [9-10] que l'augmentation de la

température est directement proportionnelle à la conversion du monomère. Toutefois, comme le montage utilisé n'est pas adiabatique, la relation entre la conversion et la température n'est valable que pour les premières étapes du processus de polymérisation.

La polymérisation de l'**EPOX** a lieu à température ambiante en utilisant le TTMSS et l' AgSbF_6 (**Figure 1**); une polymérisation complète de la formulation est observée en 2 minutes. La polymérisation ne se produit pas en utilisant d'une manière indépendante le TTMSS ou AgSbF_6 démontrant ainsi que cette combinaison est nécessaire pour amorcer le processus. On peut noter que le TTMSS conduit à des meilleures cinétiques de polymérisation que DMPSi ou DPSi. Cela démontre clairement que la structure de silane affecte la vitesse de polymérisation. Toutefois, pour les trois silanes étudiés, de très bonnes polymérisations sont toujours obtenues conduisant à des surfaces sèches au touché.

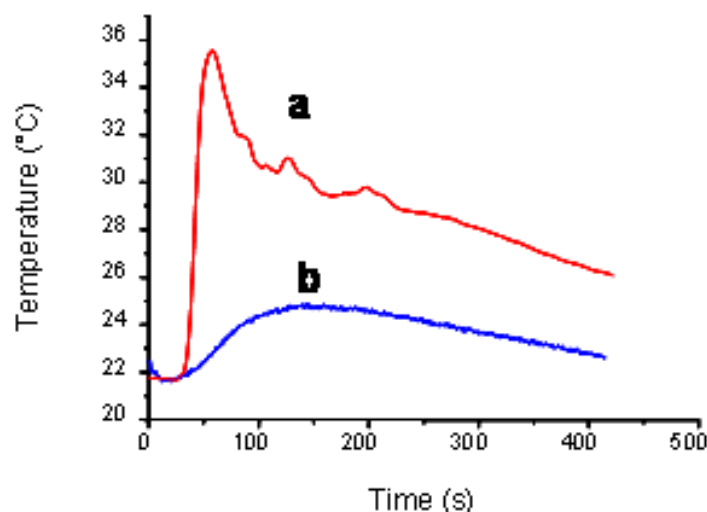


Figure 1. Rôle du silane dans la polymérisation cationique de l'**EPOX**. Systèmes amorceurs : (a) TTMSS/ AgSbF_6 (0.5%/0.5% w/w) et (b) DMPSi/ AgSbF_6 (0.5%/0.5% w/w).

La **Figure 2** montre que le sel d'argent affecte aussi fortement la réaction de polymérisation qui est plus rapide pour AgSbF_6 par rapport à AgBF_4 . Ceci est probablement attribué au caractère moins nucléophile de SbF_6^- par rapport à BF_4^- qui assure une plus grande réactivité des espèces propageantes cationiques lors de la polymérisation pour l'**EPOX**.

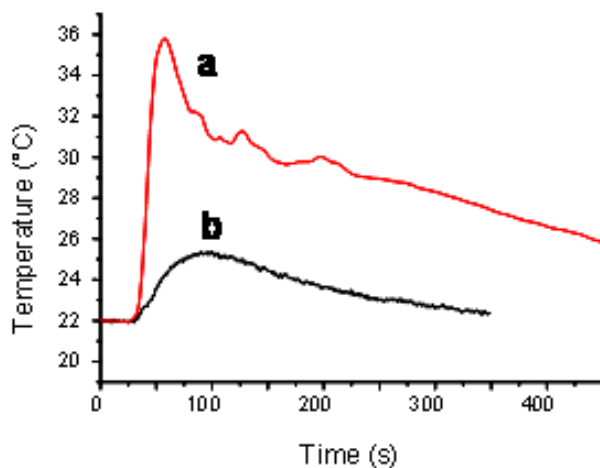


Figure 2. Rôle du sel dans la polymérisation cationique de l'**EPOX**. Systèmes amorceurs : (a) $TTMSS/AgSbF_6$ (0.5%/0.5% w/w) et (b) $TTMSS/AgBF_4$ (0.5%/0.5% w/w).

De manière intéressante, les nouveaux systèmes proposés sont très polyvalents, car ils sont également capables d'amorcer la polymérisation du **DVE-3** (**Figure 3**). Pour ce monomère, bien que l'augmentation de température associée à la polymérisation soit supérieure à celle de l'**EPOX**, une plus longue période d'inhibition est observée. Ce comportement ne peut être pleinement justifié, mais indique probablement que la formation de l'espèce cationique amorceur est moins efficace dans le **DVE-3**.

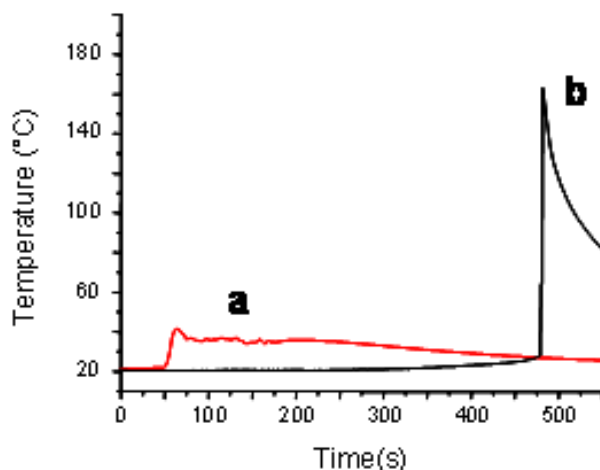


Figure 3. Rôle du monomère dans la polymérisation cationique. (a) **EPOX**; $TTMSS/AgSbF_6$ (0.5%/0.5% w/w) et (b) **DVE-3**; $TTMSS/AgSbF_6$ (0.5%/0.5% w/w).

La polymérisation est sensiblement plus rapide sous air que sous argon (**Figure 4**). Ce résultat montre que i) aucune inhibition forte par l'oxygène se produit et ii) l'oxygène doit même participer de manière positive au processus d'amorçage (voir ci-dessous).

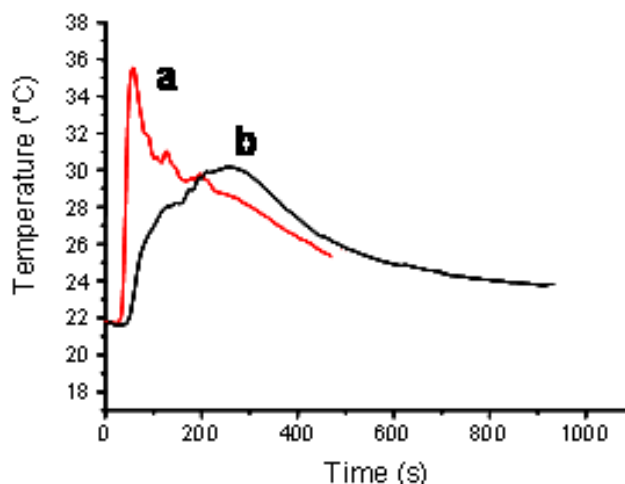


Figure 4. Rôle de l'atmosphère dans la polymérisation cationique de l'EPOX en présence de TTMSS/AgSbF₆ (0.5%/0.5% w/w): (a) sous air et (b) sous argon.

La spectroscopie UV-visible (**Figure 5**) montre qu'une nouvelle bande à environ 390 nm apparaît dans le film pendant le processus de polymérisation. Cette bande peut être attribuée à la formation de nanoparticules d'argent (bande SPR bien connue dans la littérature) [14]. Un comportement similaire est trouvé dans l'acétonitrile pour un mélange silane/AgSbF₆ montrant que le monomère époxy n'est pas impliqué dans le processus (**Figure 5**).

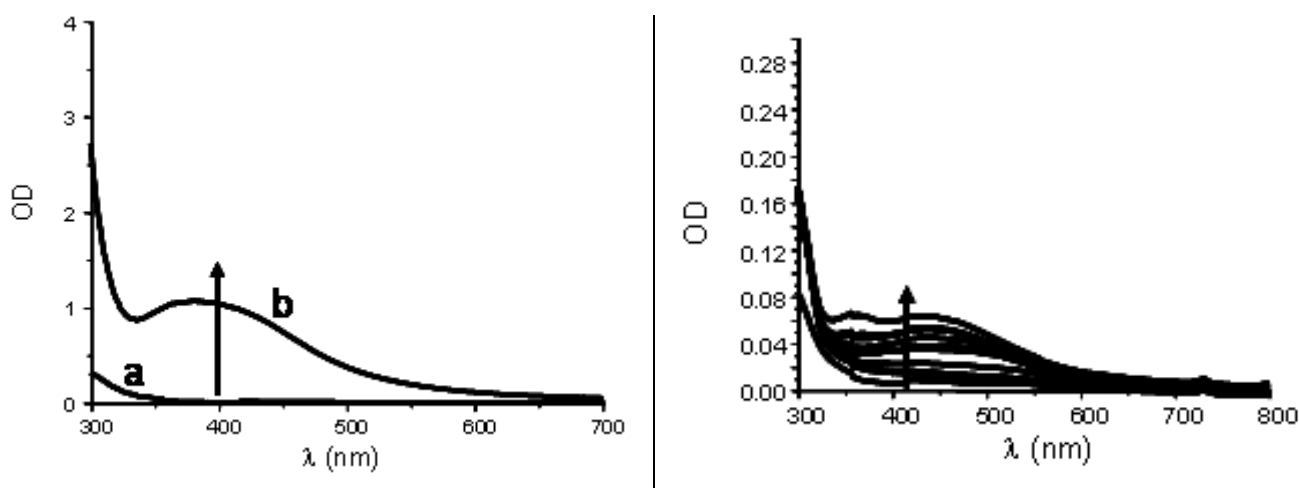
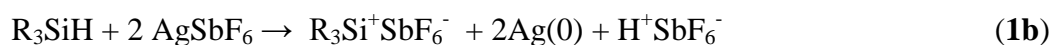
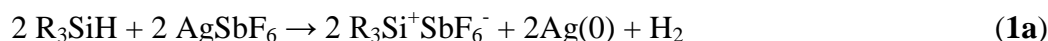


Figure 5. Spectres d'absorption UV-visible d'un film EPOX polymérisé en utilisant AgSbF₆ (1% w/w) en absence (a) et en présence (b) de TTMSS (1% w/w). Temps de polymérisation ~ 600 s. A droite: le changement des spectres d'absorption UV-visible d'une solution de AgSbF₆ ($9,5 \cdot 10^{-4}$ M) dans l'acétonitrile par addition de TTMSS (0,015 M).

4. Mécanismes réactionnels :

La formation d'un cation silylium par interaction silane/AgSbF₆ est supposée (*réactions 1a et 1b*) par analogie avec les comportements de R₃Si-H/AgOCl₄ déjà observés en synthèse [15-17]. Ces réactions peuvent procéder par une attaque électrophile sur une liaison Si-H [15-17]. Les radicaux libres ne participent pas et un mécanisme ionique est supposé. Une bonne capacité d'amorçage des systèmes R₃Si-H/AgSbF₆ apparaît ici en plein accord avec la formation de R₃Si⁺SbF₆⁻ et H⁺SbF₆⁻ qui sont connus [1d,1e,11] comme des espèces efficaces pour la polymérisation de l'EPOX et de DVE-3.



L'effet de l'oxygène n'est pas inclus dans les *réactions 1a-1b*. Des expériences de RMN montrent que le TTMSS conduit à un nouveau silane oxygéné sous air (TMS-SiH(O-TMS)₂): le pic associé à la fonction Si-H de (TMS)₃Si-H (2,15 ppm) (*Figure 6*) se déplace vers 5,0 ppm pour le TMS-SiH(O-TMS)₂. Une telle réaction a déjà été signalée dans [18-19].

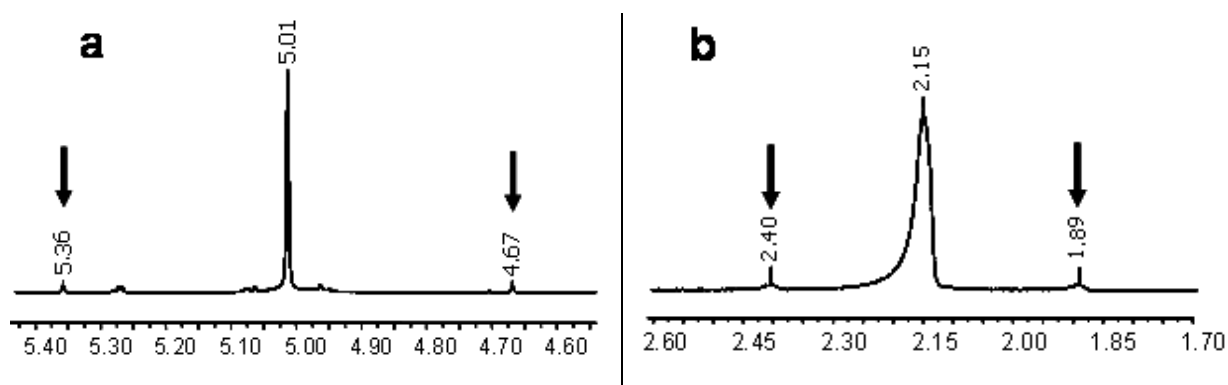


Figure 6. Spectres RMN caractérisant l'évolution de la fonction Si-H du TTMSS sous air. (b) $t = 0$ et (a) à $t = 24$ heures. Les pics satellites ²⁹Si sont indiqués par des flèches.

Le mécanisme (*Schéma 2*) prend en compte l'interaction TTMSS/O₂ avec : la formation d'un radical silyle, son oxydation en peroxyde, un réarrangement de peroxyde (comme on l'a déjà observé par ailleurs) [19] et la formation de TMS-SiH(O-TMS)₂ par arrachement d'hydrogène (silyle/silane).

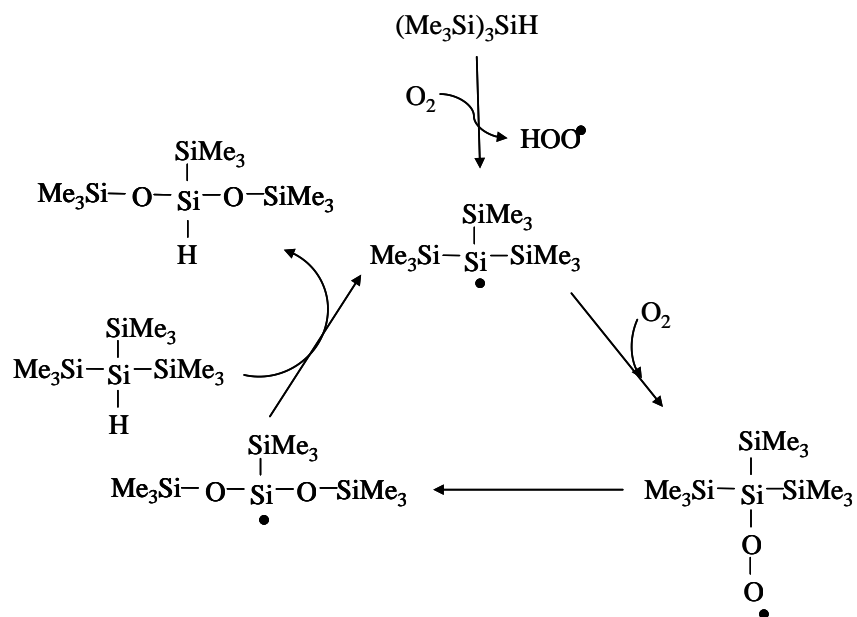
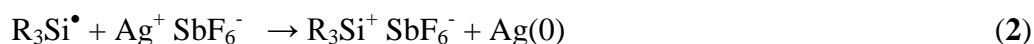


Schéma 2.

La formation des radicaux silyles pour le TTMSS sous air est très utile [17]: i) ces radicaux peuvent être facilement oxydés conduisant à la formation de cations silyliums efficaces (*réaction 2*) et ii) ils consomment l'oxygène en permettant la formation de nouveaux silyles. L'excellente capacité de TTMSS/AgSbF₆ pour la polymérisation cationique sous air est donc attribuée aussi en partie à la présence des réactions du *Schéma 2*. Ceci est en accord pour ce silane avec l'effet favorable de l'oxygène sur la polymérisation (*Figure 4*).



5. Conclusion :

Dans ce chapitre, de nouveaux systèmes redox ont été proposés pour l'amorçage de la polymérisation (thermique) des époxy et de divinylethers avec incorporation in situ de nanoparticules Ag dans la matrice. Une excellente réactivité est observée à température ambiante et sous air. Le développement d'autres systèmes Redox basés sur les organosilanes mériterait d'être poursuivi.

Références

- [1] a) Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds, Wiley-VCH, Weinheim, *Macromolecular engineering: from precise macromolecular synthesis to macroscopic materials properties and applications*, **2007**; b) Pappas S.P., *UV Curing: Science and Technology*, Technology Marketing Corp.: Aachen, **1985**; c) Dietliker K., *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*; Sita Technology Ltd.: Edinburgh, London, **2002**; d) Crivello J.V., *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd Ed., Bradley, G., Ed.; New York, **1998**; e) Crivello J.V., *Ring-Opening Polymerization*, D.J. Brunelle, Ed., Hanser: Munich, **1993**; f) Belfied K.D., Crivello J.V., *Photoinitiated Polymerization*, Eds, ACS Symposium series 847, Washington DC, **2003**.
- [2] a) Fouassier J.P., *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamental and Applications*, Hanser Publishers: New York, **1995**; b) Fouassier J.P., Rabek J.F., Eds. Elsevier Science Publishers Ltd.: London, **1993**. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*.
- [3] El-Roz M., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8725.
- [4] a) Hoyle C.E., Kim K-J., *J. Rad. Curing*, **1985**, 9; b) Decker C., Jenkins A.D., *Macromolecules*, **1985**, 18, 1241; c) Gou L., Opheim B., Scranton A.B., in *Photochemistry and UV curing: New trends*, Fouassier J.P. Ed., Research Signpost, Trivandrum, **2006**.
- [5] Crivello J.V., Lam J.H.W., *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.* **1981**, 19, 539.
- [6] Crivello J.V., Lee J., *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 463.
- [7] Onen A., Yagci Y., *Polymer*, **1997**, 38, 1423.
- [8] Onen A., Denizligil S., Yagci Y., *Angew. Makromol. Chem.*, **1997**, 245, 149.
- [9] Crivello J.V., *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 1825.
- [10] Crivello J.V., *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 5639.
- [11] a) Lalevée J., Blanchard N., El-Roz M., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2008**, 41, 4180 ; b) Lalevée J., El-Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2008 ; c) Tehfe M.A., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8669.
- [12] a) Uygun M., Kahveci M.U., Odaci D., Timur S., Yagci Y., *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210, 1867; b) Dawson-Andoh B., Matuana L., *European J. of Wood and Wood Products*, **2007**, 65, 331.
- [13] a) Yagci Y., Sangermano M., Rizza G., *Polymer*, **2008**, 49, 5195 ; b) Sangermano M., Yagci Y., Rizza G., *Macromolecules*, **2007**, 40, 8827.

[14] a) Taleb A., Petit C., M.P., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2214; b) Link S., El-Sayed M.A., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, 54, 331; c) Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L.M., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 83; d) Van Hying D.L., Klemperer W.G., Zukoski C.F., *Langmuir*, **2001**, 17, 3120; e) He S., Yao J., Jiang P., Shi D., Zhang H., Xie S., Pang S., Gao H., *Langmuir*, **2001**, 17, 1571.

[15] Eaborn C., *J. Chem. Soc.* **1955**, 2517.

[16] Marciniec B., *Anorg Z.. Allg. Chem.* **1982**, 495, 232.

[17] a) Ouellette R.J., Marks D.L., Miller D., Kesatie D., *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 1769; b) Ouellette R.J., Marks D.L., *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 11, 407.

[18] Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S., Prystansky R.E., Kopylets V.I., Timokhin V.I., Chatgililoglu C., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2912.

[19] Lalevée J., Blanchard N., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3643.

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le cadre de recherches portant sur le rôle des états excités de photosensibilisateurs et de photoamorceurs en présence ou non d'additif dans l'amorçage d'une réaction de photopolymérisation. De nouveaux systèmes pour la photopolymérisation radicalaire et/ou cationique ont pu être proposés. Les mécanismes mis en jeu ont été précisés. En particulier, nous nous sommes intéressés à des systèmes construits sur des chimies radicalaires originales (radicaux silyles, germyles ou boryles ...). L'étude de ces espèces radicalaires est apparue comme essentielle d'un point de vue académique pour mieux comprendre leur réactivité en polymérisation radicalaire (FRP) et en polymérisation cationique (FRPCP) mais aussi d'un point de vue pratique pour améliorer l'efficacité globale des systèmes photopolymérisables.

De nouveaux systèmes de Type I (coupure homolytique de liaison Si-Si ; C-Ge ...) ont pu être étudiés. Ce travail a aussi été étendu aux radicaux formés par arrachement d'hydrogène (systèmes de Type II). La possibilité de sensibiliser la polymérisation cationique en utilisant ces systèmes a aussi pu être démontrée. Des performances souvent meilleures que celles obtenues avec les références actuelles du domaine ont été atteintes. Ce travail a été poursuivi par des structures fonctionnant en mode radicalaire et/ou cationique sous irradiation visible. L'ensemble de ce travail a fait l'objet de 22 publications.

En particulier en FRP, ce travail a permis d'étudier la polyvalence de la chimie radicalaire des organosilanes pour réduire l'inhibition par l'oxygène des processus de polymérisation. Ces nouvelles classes de molécules semblent avoir de grandes potentialités. Elles devraient encore progresser grâce à la synthèse de nouvelles structures ayant de meilleures réactivités chimiques.

En FRPCP, nous avons pu effectuer la photopolymérisation sous air et sensibiliser la réaction dans une large gamme de longueurs d'ondes. Ceci a été réalisé avec des monomères époxy sous irradiations douces (lampe Xe, lumière solaire, ampoule fluorescente, ou diode laser (405 ; 457 ; 473 ; 532 ; 635 nm) ...). Une excellente efficacité a été notée. Les applications en extérieur sous lumière solaire semblent aussi très prometteuses. Nos nouveaux systèmes permettent aussi la photopolymérisation d'une huile de soja époxydée (ESO) et du dioxyde de limonène (LDO) qui correspondent à des modèles de monomères renouvelables.

Pour le développement de nouveaux amorceurs, des collaborations très actives avec différentes équipes (Dr. Nicolas Blanchard – UHA ; Prof. Dennis Curran – Pittsburgh ; Dr. Didier Gigmes – Université de Provence ; Prof. Max Malacria, Dr. Emmanuel Lacôte – UPMC) permettent déjà d’entrevoir des avancées significatives au travers de la synthèse de nouveaux composés. Ce travail pourrait aussi être étendu aux systèmes dual-cure (fonctionnant en mode thermique et photochimie).

Ce travail a aussi pu ouvrir de nouveaux axes de recherche qui, je l’espère, pourront être abordés dans le futur. Ces chimies radicalaires originales appliquées aux polymères se révèlent très prometteuses. De larges zones non explorées paraissent encore fascinantes; nous souhaitons vivement qu’elles puissent être abordées dans un futur très proche.

Partie expérimentale

1. Spectroscopie Infra-Rouge en temps réel :

1.1. Généralités :

La spectroscopie (IR) permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques. Elle met en jeu des transitions entre les états de vibration d'une liaison. La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier en temps réel (**RT-FTIR**) permet de réaliser une analyse cinétique en temps réel d'une polymérisation (*Figure 1*).

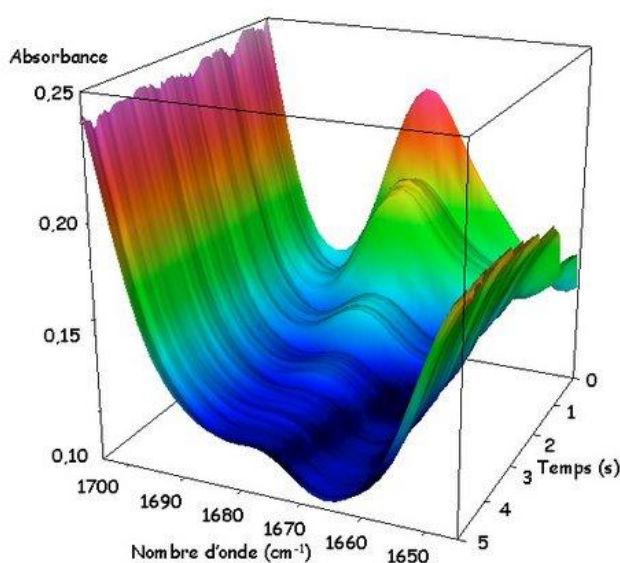


Figure 1. Suivi par RT-FTIR de la disparition de la bande 1650- 1700 cm⁻¹.

1.2. Principe et dispositif expérimental :

Le principe de la **RT-FTIR** consiste à exposer l'échantillon simultanément à un rayonnement UV-Visible qui induit la polymérisation et à un faisceau d'analyse IR (*Figure 2*). La décroissance de l'absorption IR relative à la fonction acrylate réactive des monomères (qui traduit l'avancement de la polymérisation) peut ainsi être suivie en continu (*Figure 1*).

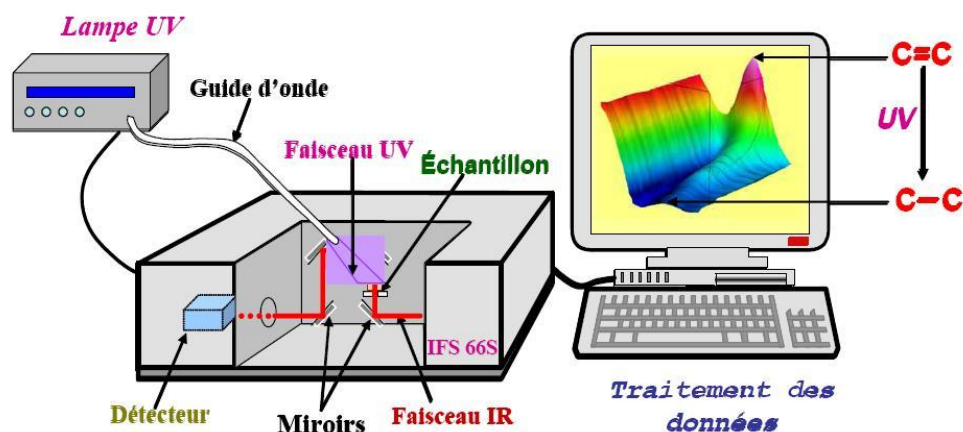


Figure 2. Montage expérimental.

L'analyse par spectroscopie IR quantitative repose sur la loi de **Beer-Lambert** relative à l'absorption lumineuse par un groupement absorbant de la molécule.

Le dispositif expérimental est composé d'un spectromètre et des sources d'irradiation :

- ➔ Un spectromètre infra rouge Nexus 870 (Nicolet) qui permet en mode rapide d'enregistrer en moyenne 5 spectres par seconde, soit une résolution temporelle de 0,2 s.
- ➔ Les sources d'irradiations sont :
 - deux sources visibles polychromatiques : une lampe Xénon (Xe) (L8253 Hamamatsu) et une lampe fluorescente (*Figure 3a et 3b*)
 - des sources visibles monochromatiques qui sont des diodes laser (diode 405, 457, 473, 532, 635 nm) (*Figure 4*).
 - La source UV est une lampe Xénon-Mercure (Xe-Hg) (L8252 Hamamatsu) dont le spectre d'émission s'étend entre 250 et 450 nm (*Figure 5*).

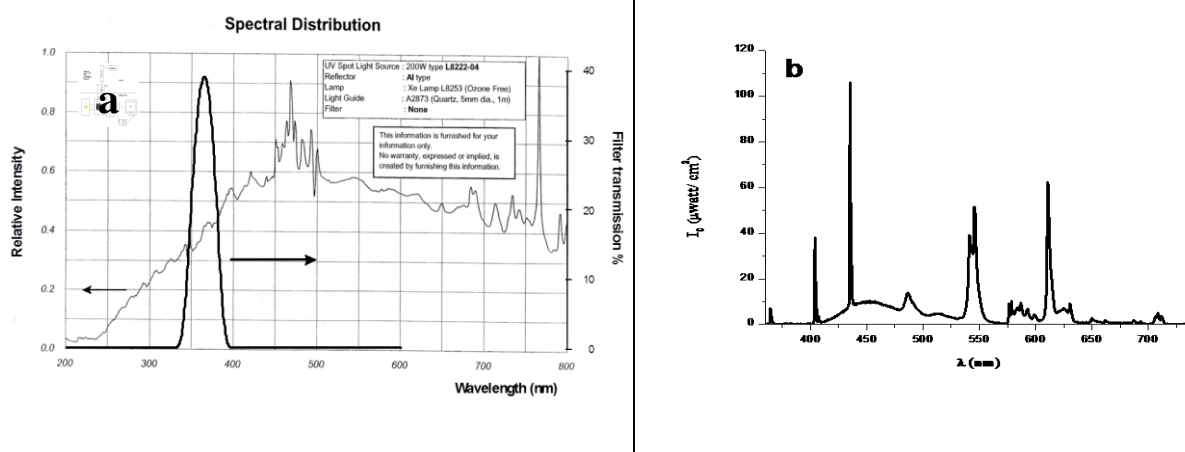


Figure 3. Spectres d'émission des lampes Xe (a) et fluorescente (b).

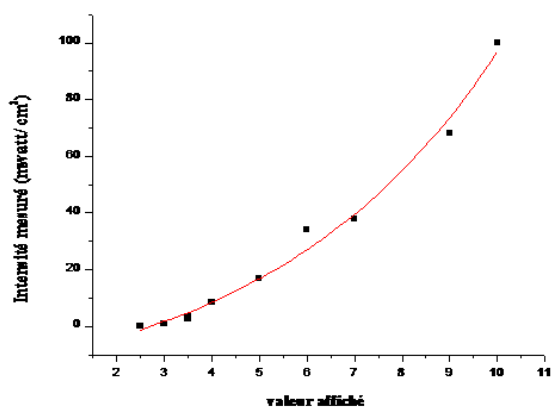


Figure 4. Variation d'intensité de la diode en fonction de différentes valeurs affichées sur le contrôleur d'intensité.

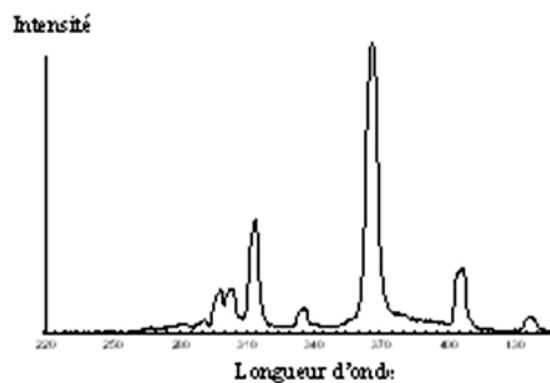


Figure 5. Spectres d'émission de la lampe Hg-Xe.

1.3. Préparation des formulations :

1.3.1. Polymérisation en laminé :

La résine est appliquée entre deux films de polypropylène espacés par un anneau de téflon de 25 μm d'épaisseur dans le cas de monomères fluides (**HDDA**, **MMA**...). Pour les monomères relativement ou peu visqueux (**Ebecryl 605**, **TMPTA**, **EPT**..), le contrôle de l'épaisseur entre les deux films est réalisé par la mesure de la hauteur de la bande IR étudiée (selon la loi de Berr-Lambert, l'épaisseur de deux échantillons sera la même lorsque les densités optiques sont équivalentes).

On recouvre les deux films de polypropylène par deux pastilles en BaF_2 (**Figure 6**). Ce montage diminue considérablement la diffusion de l'oxygène atmosphérique dans le monomère pendant la polymérisation. *En effet, l'oxygène initialement présent sera rapidement consommé par le système photoamorceur en donnant une petite période d'inhibition et n'entrera plus en compte par la suite lors de la cinétique de polymérisation.*

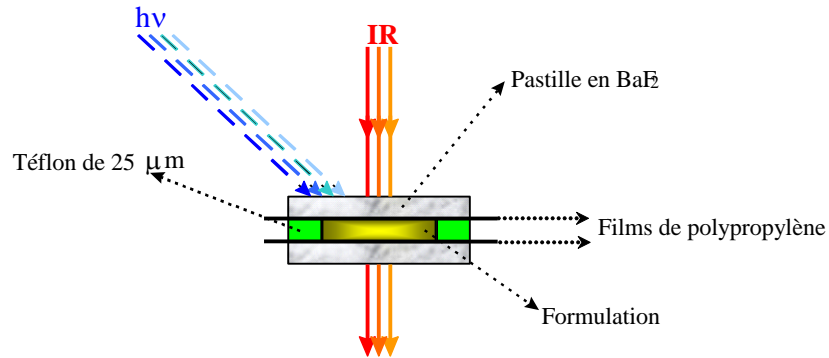


Figure 6. Montage en laminé.

1.3.2. Polymérisation sous air :

La résine a été appliquée directement sur une pastille en BaF_2 comme le montre la **Figure 7**. Ce montage permet de voir si on a (ou non) un effet de l'oxygène sur le mécanisme de polymérisation en comparant les résultats avec ceux obtenus en laminé. Le réglage de l'épaisseur de la formulation a été réalisé par spectre IR.

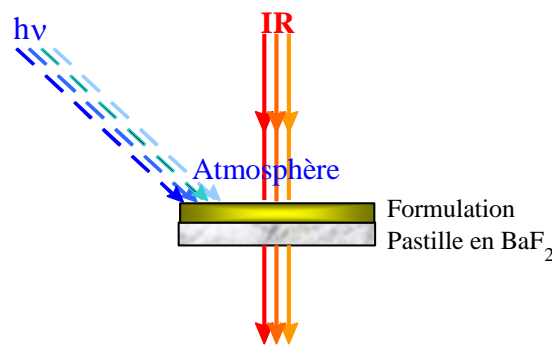


Figure 8. Montage sous air.

1.3.3. Grandeurs caractéristiques :

Le résultat de l'expérience est une surface 3D (**Figure 1**) représentant l'absorbance en fonction de deux paramètres, le nombre d'onde et le temps. On peut alors extraire soit un spectre à un temps donné, soit l'évolution temporelle de l'absorbance pour un nombre d'onde donné.

Les systèmes à base de monomères acryliques présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans l'IR, en particulier à 810 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1} (pour l'Ebecryl 605) et il arrive jusqu'à 1650 cm^{-1} pour le TMPTA et l'EPT. Dans cette étude, seuls les pics à 1635 cm^{-1} et à 1650 cm^{-1} ont été retenus.

Il est donc possible d'obtenir un profil de polymérisation de monomères acryliques en suivant l'évolution du taux de conversion au cours du temps (**Figure 6**).

Ce taux de conversion étant directement relié à la diminution des bandes d'absorption IR, il se calcule d'après l'équation suivante :

$$\Phi_c(t) = \frac{A_{1635}^o - A_{1635}^t}{A_{1635}^o} \times 100$$

A^o et A^t représentent l'aire des bandes d'absorption IR à 1635 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} avant et après irradiation au temps (t).

A partir de cette courbe de conversion, il est possible de déterminer les paramètres suivants :

- La période d'induction de la polymérisation due à la présence d'inhibiteurs (oxygène, stabilisants,...).
- La vitesse de polymérisation (R_p) que l'on égale à la tangente à la courbe donnant le taux de conversion en fonction du temps dans les premiers instants de la réaction (**Figure 8**).

$$R_p (\text{mol.l.s}^{-1}) = \frac{[M_0]}{t_2 - t_1} \times \frac{A_{1635}^{t_1} - A_{1635}^{t_2}}{A_{1635}^o} = [M_0] \times \frac{\Phi_c(t_2) - \Phi_c(t_1)}{(t_2 - t_1) * 100}$$

$[M_0]$ est la concentration initiale en doubles liaisons acrylates. Nous calculerons toujours R_p dans les premiers instants de la polymérisation.

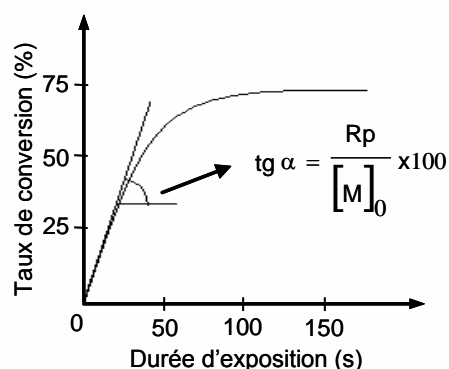


Figure 8. Méthode de détermination de la vitesse de polymérisation.

2. Photolyse laser éclair

Le montage expérimental de la photolyse laser éclair (**LFP** selon le terme anglo-saxon : Laser Flash Photolysis), représenté *Figure 9*, est constitué d'une source d'excitation laser ainsi que d'un faisceau d'analyse se croisant à angle droit. Le laser Nd:Yag d'excitation est caractérisé par une harmonique de base à 1064 nm pouvant être doublée à 532 nm ou triplée à 355 nm par passage à travers de cristaux donnant lieu à des effets d'optique non linéaire. L'énergie d'excitation peut être variée entre 0 et 500 mJ en changeant le délai d'ouverture de la cellule de **Pockels**. La largeur temporelle à mi hauteur de l'impulsion correspondant sera d'environ 10 ns mais varie légèrement suivant le délai d'ouverture imposé. Le profil d'excitation est suivi par une photodiode rapide. La largeur spectrale est de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ et la fréquence de répétition du laser peut aller jusqu'à 10 Hz.

Le système de détection est constitué d'un monochromateur (Czerny-Turner) et d'un photomultiplicateur rapide. Le signal de ce dernier est envoyé vers un oscilloscope numérique fonctionnant à 150 MHz (Tektronix TDS 340A). L'ensemble du système est synchronisé par un ordinateur servant aussi à traiter les courbes expérimentales.

La réponse de l'appareil est alors de 7 ns. Les cellules utilisées sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Un système de dégazage à l'argon permet de désoxygéner les solutions à analyser. Les solvants utilisés ont toujours été de qualité spectroscopique (acétonitrile, spectroscopic grade Fluka).

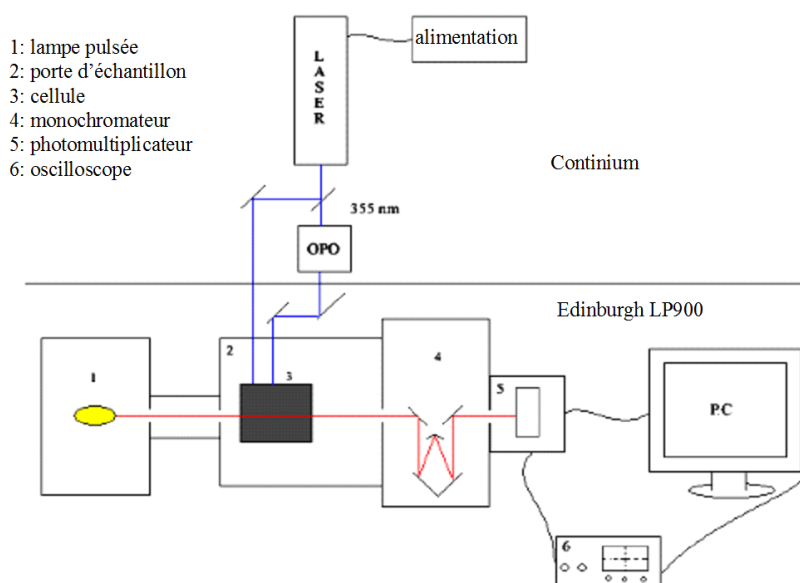


Figure 10. Schéma de l'absorption transitoire nanoseconde.

3. Résonance paramagnétique électronique (RPE) :

3.1. Principe et dispositif expérimental :

Le principe de la RPE est analogue à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE, ce sont les spins des électrons qui sont excités plutôt que les spins des noyaux atomiques.

La résonance de spin électronique (RSE) est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe des espèces magnétiques (radicaux, éléments de transition, défauts de structure...) caractérisées par la présence d'un électron non apparié (appelé aussi électron célibataire) sur la couche de valence.

Son principe repose sur l'**effet Zeeman** : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S ($m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Ainsi, pour le cas d'un ion magnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_S g \mu_B H$, où g est le facteur de Landé lorsqu'il s'agit d'un électron libre mais qui est désigné, dans le cas général, par *le facteur g* , et μ_B (qui est parfois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action d'un second champ magnétique (champ hyperfréquence ou micro-onde) perpendiculaire au premier et d'amplitude beaucoup plus faible, ayant une fréquence ν , un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les 2 niveaux concernés, c'est-à-dire $g\mu_B H$, se trouve égale à $h\nu$. C'est à cette valeur particulière de H que le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$h\nu = E_f - E_i = g \mu_B H$$

Avec

- g = facteur de Landé (dans le cas d'un électron libre) ou *facteur g* en général;
- μ_B (ou β) = magnéton de Bohr ($\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$);
- H = valeur du champ magnétique à la condition de résonance;
- h = constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$);
- ν = fréquence du champ micro-onde;
- E_f = énergie de l'état final;
- E_i = énergie de l'état initial.

D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S = 0$ et $\Delta m_S = \pm 1$. Les autres transitions sont généralement interdites, sauf s'il y a un mélange entre les niveaux.

3.2. Applications :

La RPE concerne toutes les molécules ou les ions possédant au moins un électron non apparié tels que les radicaux libres formés par rupture d'une liaison covalente, par arrachement ou addition d'un électron... La RPE a de nombreuses applications aussi bien en chimie qu'en biologie et en physique du solide.

La RPE est la méthode la plus spécifique de caractérisation des radicaux libres transitoires intervenant dans une multitude de réactions chimiques parmi lesquelles figurent l'oxydation, la combustion, la photolyse et la radiolyse, les réactions de polymérisation, la réticulation des polymères ou leur dégradation.

3.3. Instrumentation et approche expérimentale :

Le spectromètre RPE doit pouvoir générer un champ magnétique stabilisé ainsi qu'une onde électromagnétique et détecter l'onde après le passage dans l'échantillon (*Schéma 1*).

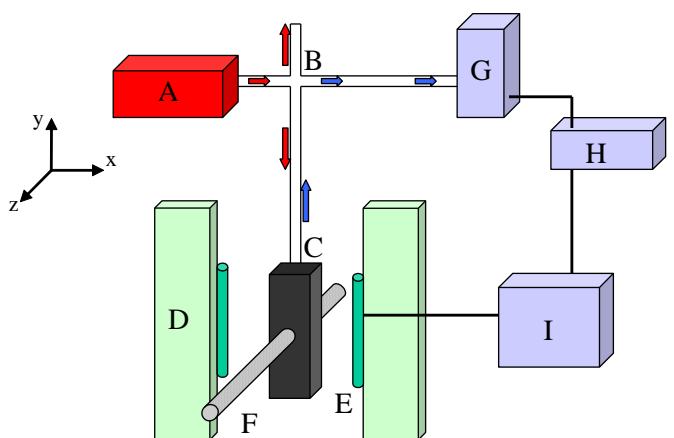


Schéma 1. Schéma de principe d'un spectromètre RPE.

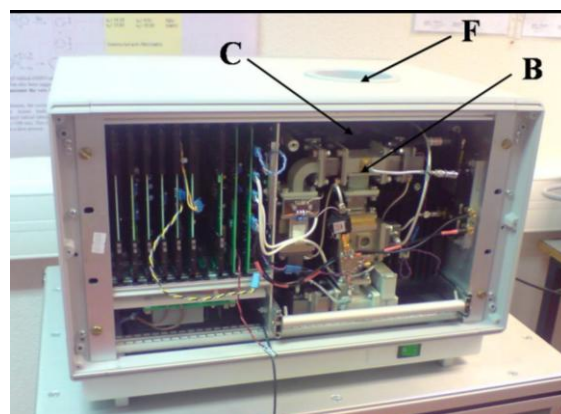


Figure 10. Photo de la RPE Miniscope 200 (sans capot) au laboratoire.

Un spectrophotomètre RPE est tout d'abord composé d'une **source d'onde électromagnétique** ou **klystron (A)**, produisant des micro-ondes de bande X de l'ordre de 9,3 – 9,55

GHz. L'onde est ensuite envoyée dans un **pont micro-onde (B)** de type « T magique ». Il permet, avec une seule connexion, de relier le générateur, « l'absorbeur » et le détecteur de micro-ondes. Les micro-ondes sont alors envoyées dans la **cavité résonnante** ou **cavité RPE (C)** où est placé le **tube contenant l'échantillon (F)**.

La cavité résonnante est constituée d'un matériau très conducteur et permettant de stocker un maximum d'énergie de la source micro-onde. Les principales pertes d'énergie sont dues à l'absorption des micro-ondes par l'échantillon. En effet, un liquide polaire avec une constante diélectrique élevée absorbera fortement les micro-ondes et empêchera la stabilisation de la cavité résonnante. Il est alors nécessaire de réduire fortement le volume de l'échantillon, notamment avec l'utilisation d'un capillaire. Cette solution a pour grand inconvénient de diminuer la quantité d'espèce paramagnétique et donc l'amplitude du signal.

Le champ magnétique est généré par un **aimant (D)**, et peut atteindre une valeur maximale de 7000 Gauss (0,7 mT). Lors d'une mesure RPE, le champ B varie sur une certaine gamme.

L'onde électromagnétique ayant séjourné dans la cavité RPE, est analysée en sortie par le **détecteur (G)** et amplifiée par l'**amplificateur (H)**. Le **modulateur (I)** permet de faire le lien entre le signal de sortie et la modulation du champ en contrôlant les bobines.

Le spectromètre utilisé pour les travaux de thèse est le Miniscope 200 de Magnettech. Les caractéristiques sont identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent. La **Figure 10** est la photographie de l'appareil qui a pour particularité d'être très compact. Les données du détecteur sont ensuite analysées sur ordinateur via le programme d'acquisition Miniscope Control de Magnettech.

3.4. Capture et détection de radicaux : le mode " Spin Trapping "

3.4.1. Principe :

La technique de spin-trapping doit son origine à une série de publications de la fin des années 1960 où plusieurs laboratoires ont décrit l'addition de radicaux sur des nitrones et des nitrosoalcane [1-5]. La découverte majeure était l'obtention d'un adduit radicalaire dont la durée de vie était bien plus importante que le radical d'origine. Au même moment, la recherche sur les radicaux en biologie prenait un grand intérêt (ex : détection de l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$), mais se heurte au manque d'une méthode adéquate. Le spin-trapping est donc né de cette association et s'est tout d'abord fortement développé en biologie puis dans le domaine de la chimie et de la physique. Le principe de cette technique réside dans la réaction entre le radical étudié et une nitrone (ou un nitrosoalcane) formant un adduit paramagnétique pouvant être caractérisé par RPE stationnaire (**Figure 11**).

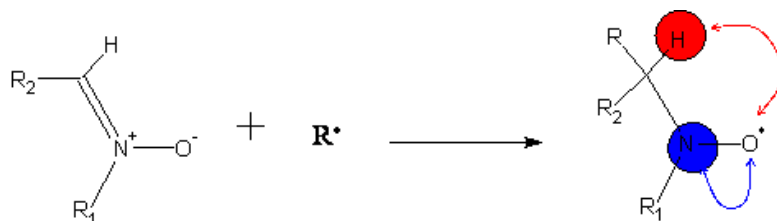


Figure 11. Addition d'un radical sur un nitron et représentation des couplages hyperfins sur l'adduit (a_N en bleu et a_H en rouge), R^\bullet est en général un radical centré sur un atome de C, N ou O.

Ces adduits nitroxydes sont particulièrement stables grâce à la délocalisation de l'électron célibataire sur l'atome d'azote et d'oxygène de la fonction nitroxyde (**Figure 12**).

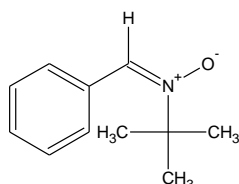


Figure 12. Résonance de l'adduit nitroxyde.

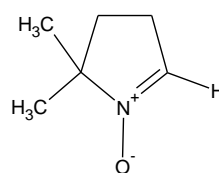
Le spectre RPE de l'adduit permet de déterminer la nature du radical additionné en mesurant les couplages hyperfins de l'électron célibataire avec l'azote et l'hydrogène en α de la fonction nitroxyde (voir ci-dessous).

3.4.2. Les capteurs de radicaux : les « Spin-Traps »

Les nitrones sont les « Spin Traps » (ST) les plus utilisés de part leur capacité à réagir avec des radicaux d'intérêt biologiques (O_2^\bullet , HO^\bullet , etc.) et d'être solubles dans des milieux aqueux. Deux nitrones sont particulièrement efficaces, fiables et ont été largement utilisés en spin-trapping :



α -phényl-N-*tert*-butylnitron (PBN) [6]



5,5'-diméthyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) [7]

Ces deux molécules présentent l'avantage d'être peu sensibles à la lumière et permettent la capture des radicaux issus de photolyse. Les adduits avec PBN ont été plus étudiés; par conséquent, la base de données des couplages hyperfins de radicaux captés est plus importante. La DMPO présente l'avantage d'avoir un couplage hyperfin avec l'hydrogène en α exalté, dû à la contrainte du cycle, et permet de déterminer avec plus de précision la nature du radical capté.

3.4.3. Protocole expérimental :

Afin d'analyser les radicaux produits par photolyse, il est nécessaire d'effectuer les étapes suivantes :

- (i) Introduire un des deux spin-trap dans un tube RPE (verre exempt de radicaux libres) et le dissoudre dans un solvant le plus apolaire possible (ex : *tert*-butylbenzène). Plus le solvant est polaire, plus le diamètre du tube devra être faible afin de limiter l'absorption des micro-ondes par le solvant.
- (ii) Effectuer un spectre RPE de cette solution, afin de vérifier le bon état de conservation du spin-trap.
- (iii) Introduire le(s) produit(s) à tester et homogénéiser
- (iv) Effectuer un spectre RPE (Blanc) afin de vérifier la non-réaction entre le produit et le spin-trap
- (v) Irradier l'échantillon puis faire les mesures RPE de l'échantillon contenant des adduits radicalaires.

3.4.4. Simulation des spectres et interprétation :

Les spectres RPE obtenus sont exploités grâce au logiciel de simulation PEST WINSIM [8]. La présence d'interactions hyperfines avec un atome d'azote ($I=1$) et un atome d'hydrogène ($I=1/2$) présents sur le ST conduisent à la formation d'un spectre de raies sous la forme d'un triplet de doublet. Sur la *Schéma 2*, on peut constater que le couplage hyperfin avec l'azote engendre trois interactions, donc un triplet, puis l'interaction avec l'hydrogène engendre deux interactions, impliquant le dédoublement de chaque raie du triplet. Les doublets (dus à l'hydrogène) ont pour écart la constante de couplage hyperfin a_H et le triplet (dû à l'azote) est caractérisé par la constante a_N . Après avoir déterminé les couplages hyperfins des radicaux (a_N et a_H), ces paramètres sont introduits dans le logiciel de simulation afin de vérifier leur exactitude. Cette méthode est particulièrement importante lors d'un mélange de radicaux donnant un spectre très complexe.

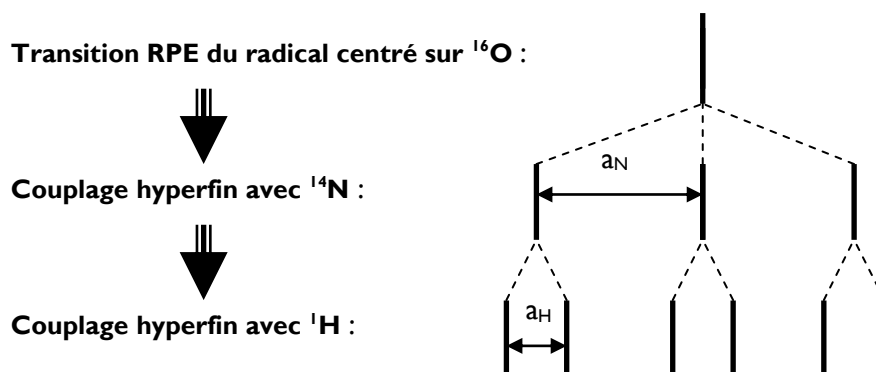


Schéma 2. Origine des raies RPE (triplet de doublets) pour un radical nitroxyde issu de DMPO ou PBN.

4. Fluorimétrie Stationnaire :

Les spectres de fluorescence stationnaire ont été réalisés grâce à un spectrofluorimètre Fluoromax-2 de Jobin-Yvon équipé d'un photomultiplicateur. En général, la solution étudiée est placée dans une cuve de quartz. Toutes les expériences ont été menées à la température de la salle 22°C (± 3).

5. Mesure des potentiels redox :

Un montage classique à trois électrodes a été utilisé pour mesurer les potentiels d'oxydoréduction (électrode auxiliaire en platine et électrode au calomel saturé (ECS) comme référence). La calibration du système a été faite en utilisant le ferrocène. Les produits sont dissous dans une solution d'acétonitrile saturée en azote et contenant 0,1M de hexafluorophosphate de tétra-butylammonium comme sel de fond. Les potentiels redox donnés sont les potentiels de demi-vague.

6. Spectroscopie d'absorption UV-Visible :

Les spectres d'absorption UV- Visible ont été obtenus sur un Beckman DU 640.

7. Suivi de l'exothermie réactionnelle :

Le suivi d'une polymérisation en masse (exothermique) est réalisé par la mesure en continue de la température au sein du monomère liquide. Les vitesses de polymérisation pourront être définies par rapport à plusieurs paramètres mesurables : le temps à l'apparition du pic exothermique, la température maximale atteinte, ainsi que la valeur maximale de la pente lors de la réaction (en $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$).

L'appareil utilisé est un thermocouple enregistreur DaqPRO 5300.

8. Modélisation moléculaire :

La modélisation moléculaire permet dans le cadre de notre étude :

- de donner des informations et des pistes de réflexion sur les propriétés des molécules
- d'anticiper les caractéristiques recherchées pour une molécule (absorption lumineuse, donneur d'hydrogène...)

Les logiciels utilisés sont les suivants :

- Hyperchem pour la conception et les premières optimisations des molécules ; modélisation en dynamique moléculaire puis en PM3.
- Gaussian 03 pour la modélisation finale
- Interface graphique pour visualiser les molécules sur GaussView

Références

- [1] Mackor, A., Wajer, T.A.J.W., Tetrahedron Letters, **1966**, p.2115.
- [2] Iwamura, M., Inamoto, N., Chem. Soc. Japan, **1967**, 40, 860.
- [3] Chalfont, G.R., Perkins, M.J., Horsfield, A., J. Am. Chem. Soc., **1968**, 90, 7141.
- [4] Janzen, E.G., Blackburn, B.J., J. Am. Chem. Soc., **1968**, 90, 5909.
- [5] Langercrantz, C., Forshult, S., Nature, **1968**, 218, 1247.
- [6] Emmons, W.D., J. Am. Chem. Soc., **1957**, 79, 5739.
- [7] Bonnett, R., Brown, R.F.C., Clark, V.M., Sutherland, I.O., Todd, A., J. Chem. Soc., **1959**, 2094.
- [8] Duling, D.R., J. Magn. Reson., **1994**, 104, 105.