

FSEA 2019/2020

THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme
de Doctorat

Spécialité: Chimie Moléculaire et

Biomoléculaire

Présentée par: **Lahmar Hadjira**

Synthèse et caractérisation de nouvelles nanoparticules
chélatantes

Soutenue publiquement le devant le jury composé de: 16/11/2020

Mazari Mohamed Miloud	Pr.Univ.Oran1-A.B	Président
Sahli Nabahat	Pr.Univ.Oran1-A.B	Examinatrice
Saoussen Zeror	Pr.Univ.Annaba BM	Examinatrice
Chouaih Abdelkader	Pr.Univ.Mostaganem A.I B.	Examinateur
Ziani-Cherif Chewki	Pr.Univ.Tlemcen AB	Examinateur
Saidi-Besbes Salima	Pr. Univ. Oran1-A.B	Directrice de Thèse

Dédicaces

A mes chers parents,

A ma sœur et mes frères,

A toute ma famille,

A mes amies et à toutes les personnes que j'affectionne,

Je dédie ce mémoire avec beaucoup d'amour.

Avec un grand plaisir à mon

Professeur Madame Saidi.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du laboratoire de synthèse organique appliquée (LSOA) à l'université Oran1, Ahmed Ben Bella dirigé par le Professeur Madame Saidi –Besbes Salima.

Je tiens à remercier tout particulièrement ; mon encadreur le Professeur Salima Saidi-Besbes, pour la qualité de son encadrement, son aide qui m'a été très précieuse, et surtout pour m'avoir appris à regarder, avec un œil vif et très critique, fasciné et émerveillé.

Je remercie M. Abdelhamid Elaissari directeur de recherche CNRS, à l'université Claude Bernard Lyon1, de m'avoir accueilli dans son laboratoire de recherche pour effectuer une partie de mon travail de thèse. Je le remercie pour ses conseils avisés et son encouragement le long de mon séjour à Lyon. Je remercie également sa famille.

Je voudrais exprimer une grande gratitude et un profond respect aux membres de jury qui ont accepté de juger mon travail. J'adresse mes remerciements à M. Mazari Mohamed Miloud, professeur à l'université Oran1, Ahmed Ben Bella pour avoir accepté d'être le président du jury de cette thèse.

Je remercie également monsieur Ziani-Cherif Chewki, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Madame Saoussen Zeror, professeur à l'université Badji Mokhtar monsieur Chouaih Abdelkader, professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem et madame Sahli Nabahat, professeur à l'université Oran1, Ahmed Ben Bella, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'expertiser ce travail.

Je remercie chaleureusement, tout le personnel technique ainsi que tous les enseignants et chercheurs, qui m'ont beaucoup aidé et soutenu, durant la réalisation de ce travail.

Egalement, un grand merci à mes chers amis Ramli Bakhta, Benallou Soraya, Amara Rim, Khaldi Hafsa, Benzeneb Elhouaria, Hidour Hanaa, Saad Allah Ghania, Benchaabane Chahrazed, Djari Rima, Aghamir Rahmona, Mechken Amel, Khadame Narimane, Metahri

Nawel, Azzi Asma, Mokadem Zakaria, Chekelil Nadia, Khaldoun Khadidja, Benali Fadila, Ouadah Fouzia, Majdoub Zohra, Mahmoud Ayad. Mes très chers remerciements vont aussi à mes deux amis égyptiens Badr Ibrahim et Elkalla Eslam.

Et finalement, je tiens à remercier ma famille, qui m'a toujours soutenu dans les périodes difficiles comme dans les bons moments.

Merci à toutes les personnes qui ont cru en moi afin que je réalise ce merveilleux défi.

Abréviations

AIBN : 2,2'-azobis(isobutyronitrile)

Bpy : 2,2'-Bipyridyl

DLS : diffusion dynamique de la lumière

HOCl : acide hypochloreux

KPS : persulfate de potassium

MEB : microscopie électronique à balayage

MET : microscopie électronique à transmission

MNP : nanoparticules de magnétite

MMA : méthacrylate de méthyle

PLC : polymères ligands chélatants.

PMC : polymère macroligandschélatants

ppm : parties par million.

ppb : parties par billion.

PVP : polyvinylpyrrolidone

PMMA: polyméthacrylate de méthyle

PDI : polydispersité

RAFT : polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible

TTMP : polymère microporeux à base de triptycène -[1,2,3]-triazole

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Propriétés électroniques du cycle 1H-1,2,3-triazole	8
Figure I.2. Classes des dérivés 1,2,3-triazoles	9
Figure I.3. Structures électroniques des 1H- et 2H- [1,2,3]-triazole	9
Figure I.4. Exemples de réactivité de dérivés 1,2,3-triazole.....	10
Figure I.5. Réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 azide-alcyne en présence de divers catalyseurs.....	11
Figure I.6. D'autres voies de synthèse de composés 1,2,3-triazoles	14
Figure I.7. Synthèse de 1,2,3-triazole sans azoture.....	14
Figure I.8. Structure chimique de certains inhibiteurs de corrosion à base de [1,2,3]-triazole	15
Figure I.9. Structure de médicaments comportant le cycle1,2,3-triazole	16
Figure I.10. Synthèse de résines polyesters polyols hyper-ramifiées à noyau triazole à activité antimicrobienne	17
Figure I.11. Réaction de Suzuki catalysée par un ligand triazolique	18
Figure I.12. Polymère TTMP.....	18
Figure I.13. Nanoadsorbants à base de particules magnétiques fonctionnalisées par des synthons triazoles	19
Figure I.14. Physisorbant pour la capture et la séparation de CO ₂	20
Figure I.15. Modes de coordination du triazole	20
Figure I.16. Potentiel fonctionnel des 1,2,3-triazoles pour la chimie de coordination	21
Figure I.17. Structures des ligands pyridyltriazole (pytz), bitriazolyl (btz) et ditriazolylpyridine (dtzpy)	22
Figure I.18. Chimiocapteur colorimétrique d'ion Cu(II).....	23
Figure I.19. Détection de HOCl par hydroxylation C (sp ²)-H.....	24
Figure I.20. Molécule pour machine moléculaire bi-stable	25
Figure I.21. Architecture de macromolécules pour la conception de PLC.....	26
Figure I.22. Complexation par des liaisons inter (2) et intramoléculaires (3) ligand-métal	28
Figure I.23. Progression annuelle des structures cristallines des polymères de coordination à base de 1,2,3-triazole et de 1,2,4-tétrazole trouvés dans la base de données des structures de Cambridge (de 1990 à 2009).....	29

Figure I.24. Copolymère greffé obtenu par polymérisation RAFT $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2(1,2,3\text{-triazole-pyridine})]^{2+}$	31
Figure I.25. Préparation de polystyrène avec des complexes pendants Ir (III)(R = 2-éthylhexyle).....	32
Figure I.26. Synthèse de polymère à unités porphyrines par click polymérisation.	33
Figure I.27. Synthèse de polytriazoles par post-fonctionnalisation de PVC	34
Figure I.28. Schéma général pour la préparation de polymères triazoliques et voies possibles de mono- et polychélation (pendante, triazole et participative).....	34
Figure I.29. Schéma de synthèse de polymères bifonctionnels en brosse.....	35
Figure I.30. Assemblage multicouche de PAA (PAA- N_3 / PAA-Alk) sur une particule colloïdale (a) Particule gabarit. (b) PAA- N_3 adsorbé électrostatiquement à la surface. (c) PAA-Alk «cliqué» sur la couche PAA- N_3 . Les étapes b et c sont répétées jusqu'à ce que le nombre de couches souhaité soit atteint. (e) Retrait du noyau sacrificiel pour former des clicks capsules.....	37
Chapitre II	
Figure II.1. Spectre infrarouge du ligand et du complexe 5a- Cu^{2+}	63
Chapitre III	
Figure III.1. Taux de polymérisation en fonction de la conversion du monomère (%), les étapes du processus (I : nucléation, II : croissance, III : stabilisation).....	68
Figure III.2. Représentation schématique du mécanisme de la polymérisation en émulsion micellaire	69
Figure III.3. Représentation schématique du mécanisme de la polymérisation en émulsion homogène.....	70
Figure III.4. Représentation schématique du mécanisme de la polymérisation en émulsion avec nucléation dans les gouttelettes de monomère.....	71
Figure III.5. Images MET : A) SDZ1, B) SDZ2, C) SDZ3, D) STZ1, E) STZ2	78
Figure III.6. Evolution de la taille des particules avec le temps de polymérisation pour les latex PS, SDZ2 et STZ2.....	79
Figure III.7. Evolution des potentiels zêta en fonction du pH des latex préparés par polymérisation en batch du styrène avec les monomères (5a) et (5b)	81
Figure III.8. Spectres RMN- ^1H : a) monomère (5a), SDZ1 dans b) CDCl_3 et c) dans D_2O (homopolymère).....	84
Figure III.9. Images MET des latex A) PSd, B) SdDZ, C), D) SdTZ, E) SSdDZ, F) SSdTZ	87

Figure III.10. Spectres RMN- ¹ H des latex SdDZ dans a)CDCl ₃ , b) D ₂ O; SSdDZ dans c) CDCl ₃ , d) D ₂ O. m, h, c se rapportent au monomère résiduel, à l'homopolymère polytriazole et au copolymère respectivement.....	88
Figure III.11. Potentiels zêta des particules de polystyrène perdeutééré fonctionnalisées par les monomères (5a) et (5b) en fonction du pH	90
Figure III.12. Principe de spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	92
Figure III.13. Effet du pH sur la capacité d'adsorption des ions métalliques Pb(II) par SDZ3 à 25 °C	94
Figure III.14. Protonation du polytriazole en milieu fortement acide	95
Figure III.15. Isotherme d'adsorption à l'équilibre de l'ion métallique Pb (II) par le latex SDZ3 à 25 °C	96
Figure III.16. Formes linéaires des Isothermes d'adsorption d'ion Pb (II) par le latex SDZ3 a)Langmuir et b) Freundlich	98
Figure III.17. Cinétique d'adsorption de Pb ²⁺ par le latex SDZ3à 25°C.....	100
Figure III.18. (a) Cinétique Pseudo premier- ordre et (b) cinétique de second ordre pour l'adsorption de Pb ²⁺ par le latex SDZ3 à 25°C	101
Chapitre IV	
Figure IV.1. Structure de MMA et PMAA.....	107
Figure IV.2. Description schématique de la polymérisation en dispersion	108
Figure IV.3. Réacteur de polymérisation.....	112
Figure IV.4. Images MEB de particules de PMMA préparées avec un rapport méthanol/eau (A) 100/0, (B) 70/30, (C) 50/50, (D) 30/70 et (E) 0/100 et 10wt% de MMA et 1wt% de PVP (/ solvant) et 1wt% d'AIBN (/MMA)	116
Figure IV.5. Effet des concentrations de PVP, (A) : la taille et (B) : la conversion des particules de PMMA dans rapports de méthanol / eau (50/50 et 30/70).....	118
Figure IV.6. Images MEB de particules de PMMA utilisant le mélange méthanol/eau 50/50 (rangée supérieure) et 30/70 (rangée inférieure) et diverses concentrations de PVP; (A, a) 1.0, (B, b) 2.0, (C, c) 3.0 et (D, d) 4.0 wt%	119
Figure IV.7. Effets du type et de la concentration des initiateurs ((■) AIBN et (□) KPS) sur la taille des particules (rangée supérieure) et la conversion du PMMA (rangée inférieure) pour un rapport méthanol /eau de (50/50 et 30/70).....	121
Figure IV.8. Images MEB de particules de PMMA préparées à partir de 1 wt % (A) d'AIBN et (B) de KPS dans un mélange méthanol /eau (50/50) et 1 wt% de PVP	122

Liste de schémas

Chapitre I

Schéma I.1. Mécanisme de cycloaddition 1,3 azoture-alcyne catalysée par le Cu (I) 12

Schéma I.2. Mécanisme de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le Ru (I) 13

Schéma I.3. Mécanisme de la réaction de Sakai 13

Chapitre II

Schéma II.1. Synthèse des dérivés O-tosyl-(éthylèneglycol) méthyl éther (1a-b).....46

Schéma II.2. Synthèse des azido-(éthylèneglycol) méthyl éthers (2a-b) 47

Schéma II.3. Synthèse des (éthylèneglycol) méthyl éthers-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthanol (3a-b) 48

Schéma II.4. Synthèse du chlorure d'acryloyle (**4**) 49

Schéma II.5. Synthèse des dérivés acryliques (5a-b) 49

Schéma II.6. Synthèse des (éthylèneglycol) méthyl éther-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthylamine (**6**)..... 50

Schéma II.7. Méthode 1 de synthèse du monomère acrylamide (**7**) 50

Schéma II.8. Schéma de synthèse du *N*-((1-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthyl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl)acrylamide (**7**) 51

Schéma II.9. Stratégie de synthèse du composé diacrylique (**11**).....52

Schéma II.10. Synthèse des 1,3-bis ((diéthylène ou triéthylène méthyl éther))-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl) méthoxy)propan-2-ol.....53

Schéma II.11. Synthèse des méthacrylates des 1,3-bis ((diéthylène ou triéthylène méthyl éther))-1*H*-[1,2,3]-triazol-4-yl)méthoxy) propan-2-yle 54

Schéma II.12. Synthèse du dérivé bistriazole cyclique (15) et son analogue (15') 56

Schéma II.13. Voies de synthèse des monomères de dibenzo-aza éthers couronnes.....57

Schéma II.14. Synthèse du 1.3-bis (2-formylphénoxy)-2-propanol.....58

Schéma II.15. Synthèse des alcools dibenzo-aza éthers couronnes par la méthode 1 58

Schéma II.16. Synthèse des produits (**17-19**) par la méthode 2.....59

Schéma II.17. Synthèse des monomères méthacryliques dibenzo-aza éthers couronnes...60

Schéma II.18. Synthèse du complexe 5a-Cu²⁺ 62

Schéma III.1. Plan de synthèse de polymères.....67

Schéma IV.1. Modèle schématique pour la nucléation et la croissance des particules stabilisées stériquement en polymérisation en dispersion 110

Tableau I.1 : Quelques exemples de complexes issus de la coordination du 1,2,3-triazole	22
Tableau I.2. Exemples de polymères chélatants.....	27
Tableau II.1. Résultats de synthèse des dérivés (1a-b).....	47
Tableau II.2. Résultats de synthèse des composés 2a-b	47
Tableau II.3. Résultats de synthèse des composés 3a-b	48
Tableau II.4. Résultats de synthèse des monomères acryliques 5a-b.....	49
Tableau II.5. Résultats de synthèse du monomère (11).....	52
Tableau II.6. Résultats de synthèse des dérivés (13a-b).....	54
Tableau II.7. Résultats de synthèse des dérivés (14 a-b).....	54
Tableau II.8. Résultats de synthèse des dérivés (15).....	56
Tableau II.9. Résultats de synthèse des intermédiaires 17-19	59
Tableau II.10. Résultats de synthèse des composés (17-19) par la méthode 2	60
Tableau II.11. Résultats de synthèse des composés 23-24	61
Tableau III.1. Composition des Latex préparés par procédé batch.....	75
Tableau III.2. Composition des latex préparés par procédé « shot-growth »	76
Tableau III.3. Résultats de la polymérisation en batch sans tensioactif du styrène avec les monomères (5a) et (5b)	77
Tableau III.4. Résultats de la polymérisation du styrène perdeutééré avec les monomères (5a) et (5b) sous conditions batch et shot-growth (Styrène-d ⁸ (3g) + monomère triazolique (0.2 g))	86
Tableau III.5. Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption d'ions Pb (II) par le latex SDZ3 à 25°C.....	97
Tableau III.6. Capacités d'adsorption maximales de divers adsorbants polymères décrits dans la littérature.....	99
Tableau III.7. Paramètres cinétique de l'adsorption d'ion Pb ²⁺ par le latex SDZ3	101
Tableau IV.1. Effets des rapports méthanol / eau sur la taille moyenne des particules colloïdales de PMMA (MMA 10 wt%, PVP 1wt%, AIBN 1wt%)	113

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Abréviations	
Liste de figures	
Liste de schéma	
Introduction Générale	2
Référence	5

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	7
I.2. Propriétés du cycle [1,2,3]-triazole	8
I.3. Méthodes de synthèse des dérivés 1,2,3-triazoles	10
I.4. Applications des dérivés 1,2,3-triazoles	15
• Agent anticorrosion	15
• Applications Pharmaceutiques.....	16
• Catalyse	17
• Applications pour l'Environnement.....	18
I.5. [1,2,3]-triazole comme ligands complexants	20
• Applications des complexes triazoles.....	23
I.6. Polymères ligands chélatants (PLC)	25
I.6.1. Introduction	25
I.6.2. Classification et synthèse des PLC.....	26
I.6.3. Synthèse des polymères chélatants à base de triazole	29
I.6.3.a. Préparation de PLC à partir de monomères chélatants	30
I.6.3. b. Ligands Polymères complexants par polycondensation/polyaddition.....	32
I.6.3.c. Par post-fonctionnalisation de polymères préformés portant des fonctions réactives chélatantes (ligands).....	33
I.6.3.d. Par adsorption de polymères chélatants sur des supports polymères ou des supports inorganiques	36
I.7.Conclusion	38

Références	38
------------------	----

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES MONOMÈRES CHELATANTS

II.1.Introduction	45
II.2. Synthèse des monomères ligands	46
II.2.1. Synthèse des monomères acryliques à une unité 1.2.3-triazole (5a-b)	46
II.2.1.1.Synthèse des intermédiaires réactionnels	46
a) Synthèse des dérivés O-tosyl-(éthylène glycol) méthyl éther (1a-b).....	46
b) Synthèse des dérivés azido-(éthylène glycol) méthyl éther (2a-b).....	47
c) Synthèse des dérivés triazoles (3a-b).....	47
II.2.1.2. Synthèse des monomères acryliques (5a-b).....	48
II.2.2. Synthèse du monomère acrylamide à unité 1.2.3-triazole	50
II.2.3. Monomères acryliques bis-triazoliques	51
II.2.3.a. Synthèse du monomère diméthacrylique (<u>11</u>)	52
II.2.3.b. Synthèse des monomères méthacryliques bis-triazoliques (14a-b)	53
II.2.3.c. Synthèse du monomères bis-triazoliques cycliques (15)	55
II.2.4.Synthèse des monomères méthacryliques sans unité hétérocyclique	56
II.2.4.a. Méthode 1.....	57
II.2.4.b. Méthode 2.....	59
II.2.4.c. Synthèse des monomères méthacryliques dibenzo-aza éthers couronnes	60
II.3.Etude préliminaire du comportement complexant du monomère acrylique (5a)	61
Références	63

CHAPITRE III : SYNTHÈSES DES LATEX CHELATANTS

III.1.Introduction.....	66
III.2.Polymérisation en émulsion	67
III.2.1.définitions	67
III.2.2.Mécanisme	69
a- Polymérisation en émulsion hétérogène ou micellaire	69
b- Polymérisation en émulsion homogène.....	70

c- Polymérisation en émulsion avec nucléation dans les gouttelettes de monomère	70
d- Polymérisation en émulsion sans tensioactifs	71
III.3. Méthodes utilisées pour la caractérisation des latex	71
III.3.1.DLS-Zêtamétrie.....	71
III.3.2.Microscopie électronique à transmission (MET)	73
III.4.Protocoles de Polymérisation utilisés.....	74
III.4.1.Polymérisation en batch	74
III.4.2.Polymérisation par procédé« shot-growth ».....	75
III.5.Résultats	76
III.5.1.Polymérisation avec le styrène	76
III.5.2. Etude cinétique.....	79
III.5.3. Effet de la concentration du monomère	80
III.5.4.Potentiel Zêta	81
III.5.5.Etude RMN	82
III.6.Polymérisation avec le styrène Perdeutééré.....	85
III.6.1. Polymérisation en batch	85
III.6.2.Polymérisation par procédé « shot-growth ».....	88
• Potentiel zêta	89
III.7.Utilisation des dispersions colloïdales comme ligands	90
III.7.1. Protocoles et méthodes utilisés.....	91
a) Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	91
b) Protocoles.....	92
III.7.2. Résultats et discussion.....	93
III.7.2.1.Effet du pH	93
III.7.2.2.Isotherme d'adsorption	95
III.7.2.3.Cinétique d'adsorption.....	99
III.8.Conclusion	102
Références	102

CHAPITRE IV : POLYMERISATION EN DISPERSION DU MMA

IV.1.Introduction.....	106
IV.2.Polymérisation en dispersion	107

IV.2.1.Définition	107
IV.2.2.Mécanisme	109
IV.3.Caractérisation des particules de PMMA	111
• DLS-Zêtamétrie.....	111
• Microscopie électronique à balayage (MEB).....	111
IV.4.Protocole de synthèse des particules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	111
IV.5.Résultats et discussion.....	113
IV.5.1.Effet du solvant.....	113
IV.5.2.Effet de la concentration du stabilisant PVP.....	116
IV.5.3.Effets du type et la concentration de l'initiateur.....	120
IV.6.Conclusion.....	122
Références.....	123

PARTIE EXPERIMENTALE

V.1.Matériels et méthodes	126
V.2.Protocoles opératoires et identifications spectroscopiques.....	128
Conclusion Générale.....	150

Introduction

Générale

Introduction Générale

L'utilisation de polymères comme support pour l'immobilisation de divers types de ligands, catalyseurs ou sondes a suscité durant ces deux dernières décennies un grand intérêt en synthèse organique et pour des applications biomédicales et environnementales [1],[2].

L'interaction du polymère-ligand avec le milieu extérieur (métal, protéine, biomolécule...) est différente de l'analogie correspondant de faible poids moléculaire, en raison d'un certain nombre de facteurs intrinsèques au support polymère tels que sa nature chimique, son degré de réticulation, la nature du ligand, sa distribution et son accessibilité dans le polymère.

L'activité des sites actifs est très étroitement liée à leur accessibilité et est souvent limitée en raison de l'enfouissement de ces sites à l'intérieur du réseau de polymère réticulé.

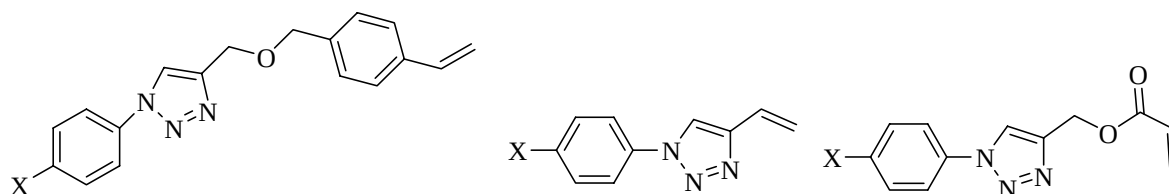
Dans ce contexte, le développement de nouveaux polymères chélatants avec des propriétés améliorées en termes de sélectivité, efficacité, accessibilité du ligand, cinétique d'interaction avec les agents externes et stabilités thermique et mécanique est fortement demandé pour accéder à des produits qui répondent aux exigences des cahiers de charge des industriels.

Dans le domaine de la remédiation environnementale et particulièrement pour l'élimination de métaux dans les eaux polluées, divers ligands ont été immobilisés sur des matrices polymères. Les ligands comportant des atomes d'azote, d'oxygène ou de phosphore ont reçu une attention particulière en raison de leur forte affinité pour les cations de métaux de transition divalents. Les ligands les plus courants comprennent les amines hétérocycliques, les amidoximes, la dithizone, l'acide hydroxamique, les éthers couronnes, les composés phénoliques et les ligands à base de phosphore [3],[4].

L'incorporation de ces ligands dans le support polymère peut se faire à travers différentes stratégies et notamment par adsorption physique de polymères chélatants sur les particules de polymère support [5], par post-fonctionnalisation de supports polymères préformés portant des fonctions réactives appropriées avec des ligands [6]–[8] ou par copolymérisation d'un monomère de base avec des monomères fonctionnels contenant les fonctions chélatantes [9].

Cette dernière stratégie, très efficace et polyvalente, permet d'adapter la composition de la surface des particules de polymère support par simple variation des conditions expérimentales. Elle reste toutefois beaucoup moins étudiée en raison de la difficulté de concevoir de nouveaux monomères fonctionnels appropriés par des voies de synthèse simples et efficaces.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à développer de nouveaux ligands et matériaux polymères correspondants destinés pour la rétention d'ions métalliques en solutions aqueuses. Nous avons utilisé l'hétérocycle [1.2.3]-triazole comme unité chélatante en raison de son aptitude bien connue à agir comme ligand polyvalent pour la coordination des métaux [10] à travers ces deux atomes d'azote. De plus, nous avons montré dans un travail précédent réalisé dans le cadre de mémoire de magister que les monomères 1,2,3-triazole acryliques suivants et leurs polymères correspondants préparés par polymérisation en émulsion présentent une affinité importante pour les ions Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} grâce à des interactions favorables avec les atomes d'azotes et le fonction polymérisable [4].



Nous avons ainsi souhaité dans ce travail développer de nouveaux monomères et polymères triazoliques qui portent en plus des chaînes polyéthylène glycols qui constituent des sites d'interactions supplémentaires favorables pour les ions métalliques.

Ce mémoire de thèse sera ainsi articulé autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente des rappels bibliographiques sur les méthodes de synthèse de dérivés 1,2,3-triazoliques ainsi que leur réactivité et applications les plus pertinentes notamment dans le domaine de la remédiation environnementale et en catalyse. Une attention particulière sera par la suite portée aux polymères chélatants correspondants.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les résultats de synthèse de différents monomères chélatants acryliques ou acrylamides portant une ou deux unités 1,2,3-triazoles

et/ou un cycle aza-couronne. Ces composés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques comme la RMN ^1H et ^{13}C .

Le chapitre 3 regroupe les études de polymérisation de deux monomères synthétisés en présence de styrène par la technique de polymérisation en émulsion en batch et par croissance. Les propriétés colloïdales des latex obtenus ont été examinées en termes de taille, morphologie et composition en utilisant différentes techniques comme la RMN ^1H , la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la microscopie électronique à transmission (TEM).

Nous présenterons par la suite, une étude comparative sur des latex obtenus à partir de ces monomères chélatants et de styrène perdeutééré (styrène d^8). La littérature décrit très peu de données sur les effets isotopiques en réactions de polymérisation radicalaires. Nous avons souhaité à travers de ce travail mettre en exergue l'influence de la substitution par le deutérium sur la taille, la morphologie et la composition des particules finales de latex.

Nous discuterons enfin le comportement dépolluant d'un des polymères préparés **SDZ3** vis-à-vis du plomb (II) sur la base d'étude par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Sur la base des résultats obtenus, l'étude précédente a été étendue à un autre système de polymérisation, la polymérisation en dispersion, en présence du monomère méthacrylate de méthyle (MMA). Le chapitre 4 comporte ainsi une étude systématique sur l'effet de divers paramètres expérimentaux tels que la nature du solvant, la concentration du stabilisant et le type et la concentration de l'initiateur sur la taille et la morphologie des particules de PMMA et les taux de conversions de polymérisation. Ce travail constitue une étude préliminaire permettant d'appréhender les conditions optimales de polymérisation du MMA dans le but d'introduire, dans un futur travail, les monomères chélatants dans ce système

Les protocoles de synthèse et les caractérisations spectrales sont regroupés dans la partie expérimentale présentée à la fin de ce mémoire.

Nous terminerons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats et les perspectives envisagées dans le futur.

Références

- [1] B. Altava, M. I. Burguete, E. García-Verdugo, and S. V Luis, “Chiral catalysts immobilized on achiral polymers: effect of the polymer support on the performance of the catalyst,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 8, pp. 2722–2771, 2018.
- [2] E. B. Aydın, M. Aydın, and M. K. Sezgintürk, “Highly sensitive electrochemical immunosensor based on polythiophene polymer with densely populated carboxyl groups as immobilization matrix for detection of interleukin 1 β in human serum and saliva,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 270, pp. 18–27, 2018.
- [3] A. W. Trochimczuk and B. N. Kolarz, “Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanyltiourea and dithiocarbamate groups,” *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 11, pp. 2359–2363, 2000.
- [4] H. Lahmar, S. Saïdi-Besbes, A. Elaissari, and A. Derdour, “Poly (1, 2,3-triazole) latex particles: synthesis and chelating properties,” *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 64–70, 2015.
- [5] A. Denizli, K. Kesenci, Y. Arica, and E. Pişkin, “Dithiocarbamate-incorporated monosize polystyrene microspheres for selective removal of mercury ions,” *React. Funct. Polym.*, vol. 44, no. 3, pp. 235–243, 2000.
- [6] M. V. Dinu and E. S. Dragan, “Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters,” *React. Funct. Polym.*, vol. 68, no. 9, pp. 1346–1354, 2008.
- [7] A. W. Trochimczuk, “Chelating resins with N-substituted diamides of malonic acid as ligands,” *Eur. Polym. J.*, vol. 34, no. 11, pp. 1657–1662, 1998.
- [8] B. Pan, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, and S. Zheng, “Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters,” *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 19–29, 2009.
- [9] L. Uzun, A. Kara, N. Tüzmen, A. Karabakan, N. Beşirli, and A. Denizli, “Synthesis and characterization of poly (ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1, 2, 4-triazole) copolymer beads for heavy-metal removal,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 5, pp. 4276–4283, 2006.
- [10] H. Struthers, T. L. Mindt, and R. Schibli, “Metal chelating systems synthesized using the copper(I) catalyzed azide-alkyne cycloaddition,” *Dalt. Trans.*, vol. 39, pp. 675–696, 2010.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

La pollution environnementale par les métaux lourds suscite une inquiétude croissante en raison du caractère persistant de ces métaux et des dommages causés par leur accumulation particulièrement dans le système nerveux.

Le problème majeur rencontré lors de l'élimination des ions métalliques est lié au fait qu'ils sont généralement présents en faible concentration et dans des mélanges complexes. De plus, de nombreuses variables doivent être considérées sur le plan pratique dans les processus de dépollution telles que la salinité, le pH et la température du milieu contaminé et la coexistence de substances organiques ou inorganiques [1-2].

Il existe diverses méthodes chimiques, physiques et biologiques pour l'élimination des métaux lourds en milieu aqueux comme l'extraction liquide-liquide, la précipitation, les processus électrolytiques, la filtration sur membrane, l'échange d'ions et l'adsorption [2].

Ce dernier mode de traitement est généralement préféré en raison de sa simplicité, sa haute efficacité, son faible coût et la disponibilité de plusieurs types d'adsorbants qui sont souvent régénérables.

Divers types d'adsorbants ont été ainsi décrits comme les argiles, les polysaccharides, les zéolithes, le charbon actif, les nanotubes de carbone, les matériaux à faible coût (déchets agricoles et industriels) et les polymères d'origine synthétique ou naturelle [2-3].

Dans ce dernier cas, l'immobilisation de ligands de faible poids sur des matrices polymères a suscité un intérêt croissant comme alternative efficace pour l'élimination de métaux. Parmi les ligands utilisés, ceux portant des atomes d'azote, d'oxygène et de phosphore ont été les plus étudiés en raison de leur affinité importante pour les cations divalents des métaux de transition.

Les hétérocycles azotés constituent aussi une classe importante de composés pouvant agir en tant que ligands vis-à-vis des ions métalliques. Les azoles appartenant à cette classe sont des ligands hétérocycliques à cinq chaînons contenant deux ou plusieurs hétéroatomes, dont au moins un atome d'azote. Une attention particulière a été apportée à ces composés en raison de leurs nombreuses applications en médecine [3]. Les azoles sont des donneurs d'électrons π mais peuvent également agir en tant que ligands anioniques par déprotonation du groupe N-H acide pour devenir des donneurs σ puissants [4].

Notre travail a porté sur les dérivés portant un ou deux hétérocycles 1,2,3-triazole. Cet hétérocycle a suscité l'intérêt des chimistes de coordination en raison de l'importance de ses

complexes mimant les propriétés des composés de coordination biologiques. Divers ligands polyvalents monodentate, bidentates, tridentates, ou polydentates avec les ions métalliques ont été décrits.

Nous présentons dans ce qui suit les propriétés de cet hétérocycle, les principales méthodes de synthèse pour y accéder ainsi que ses applications notamment dans le domaine de la catalyse et de l'environnement. Nous nous intéresserons par la suite, aux polymères ligands portant cet hétérocycle décrits dans la littérature.

I.2. Propriétés et réactivité du cycle 1,2,3- Triazole

Le cycle 1,2,3-triazole est un hétérocycle azoté insaturé, aromatique, à cinq chaînons, π -excédentaire (6 électrons π), composé de trois atomes d'azotes et de deux atomes de carbones avec deux doubles liaisons. Parmi les trois atomes d'azotes, l'un est de type pyrrole et les deux autres sont de type pyridine. Tous les atomes du 1H-1,2,3-triazole sont hybridés sp^2 et les électrons 6π disponibles sont délocalisés autour du cycle et sont responsables de son caractère aromatique.

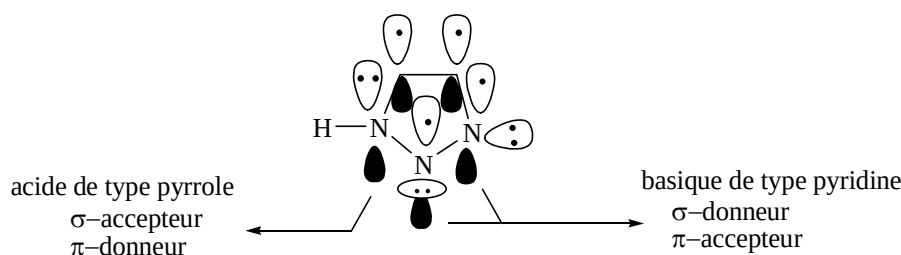


Figure I.1. Propriétés électroniques du cycle 1H-1,2,3-triazole [5].

L'énergie d'ionisation du 1,2,3-triazole est de 10,06 eV, ce qui est supérieur à celles de l'imidazole (8,78 eV) et du pyrazole (9,15 eV).

Les 1,2,3-triazoles sont principalement classés en trois groupes: (1) les 1,2,3-triazoles monocycliques, (2) les benzotriazoles et (3) les sels 1,2,3-triazoliums. Les 1,2,3-triazoles monocycliques sont en outre classés en trois sous-classes en fonction de la position du proton NH. Les 1H- et 2H-1,2,3-triazoles sont en équilibre en solution ainsi qu'en phase gazeuse et sont de nature aromatique, tandis que le 4H-1,2,3-triazole est non aromatique.

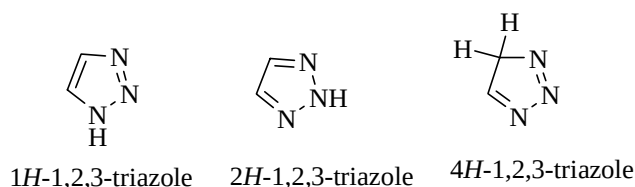


Figure I.2. Classes des dérivés 1,2,3-triazoles.

Les trois atomes d'azotes du 1H-1,2,3-triazole provoquent une forte polarisation des systèmes p aromatique et s. Les atomes de carbone et l'atome d'azote en position 1 sont chargés positivement, tandis que les atomes d'azotes en position 2 et 3 présentent des charges partielles négatives.

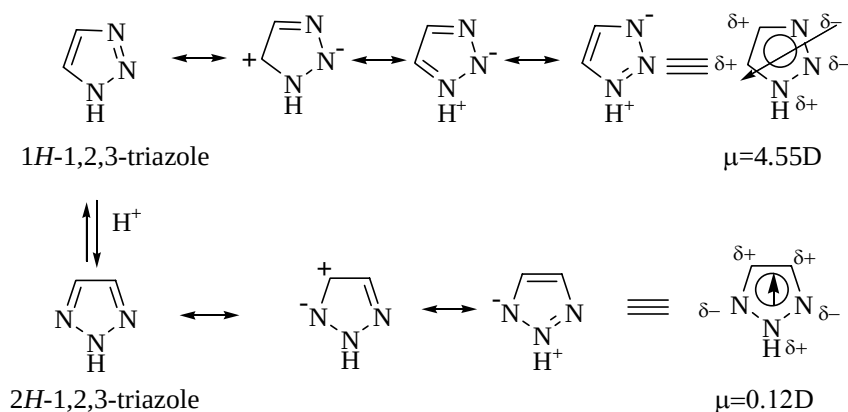


Figure I.3. Structures électroniques des 1H- et 2H- [1,2,3]-triazole [6].

Le cycle 1,2,3-triazole est très stable et est non clivable par hydrolyse ou par oxydation, néanmoins des clivages réducteurs ont été rapportés. En raison de la présence de deux atomes d'azotes de type pyridine dans le cycle, l'aptitude du cycle à subir des réactions de quaternisation est amoindrie et nécessite des conditions vigoureuses.

Les 1,2,3-triazoles peuvent subir des réactions de substitution électrophile au niveau des atomes de carbone ou d'azote. Ils sont facilement alkylés en position N1 par les halogénures d'alkyles, le sulfate de diméthyle et le diazométhane [7]. Quelques réactions type sont représentées dans la figure I.4.

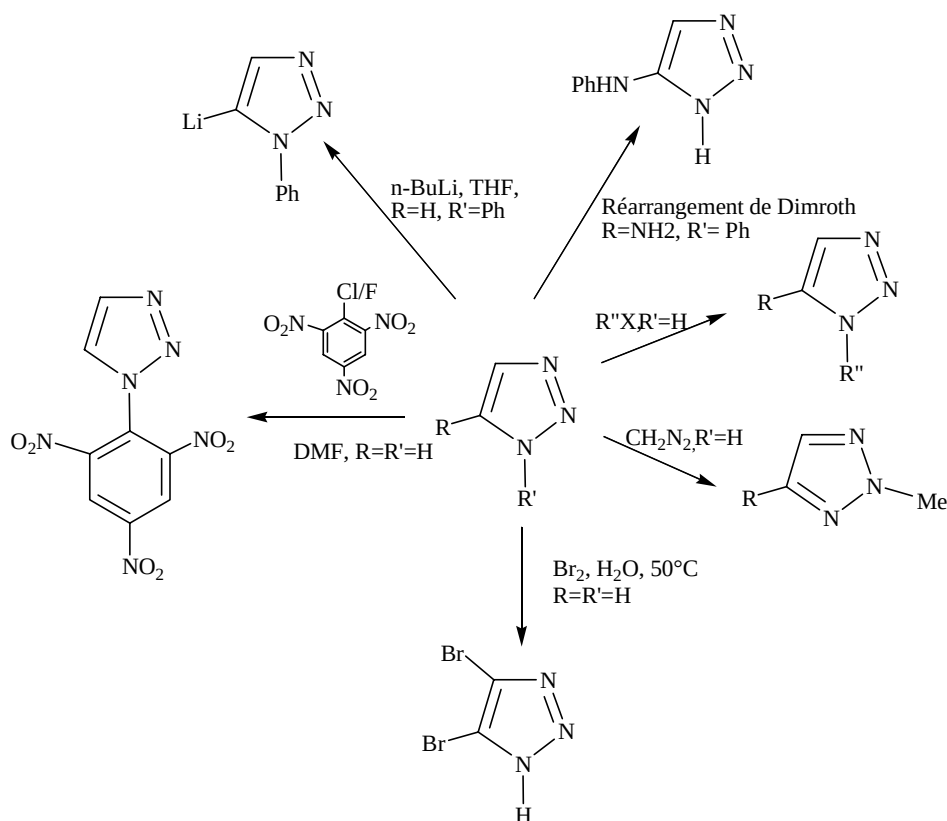


Figure I.4. Exemples de réactivité de dérivés 1,2,3-triazole.

I.3. Méthodes de synthèse des dérivés 1,2,3-triazoles

Le cycle 1,2,3-triazole est un important hétérocycle impliqué dans un large éventail d'applications comme produits agrochimiques, inhibiteurs de corrosion, colorants, azurants optiques ainsi qu'agents biologiquement actifs [8].

La principale voie de synthèse de ce système hétérocyclique est la réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 entre un azide et un alcyne dont le mécanisme a été proposé pour la première fois par Rolf Huisgen au début des années 1960 [9-10]. Dans cette procédure, les deux régioisomères disubstitués en position 1,4 et 1,5 se forment simultanément comme schématisé dans la figure I.5.a.

En 2001, le professeur K.B.Sharpless du laboratoire de recherche de Scripps [11], [12] a développé la version catalysée par le cuivre (I) de cette réaction de cycloaddition qui permet d'accéder sélectivement au régioisomère 1,4 à température ambiante (figure I.5.b). Cette réaction connue sous le nom de réaction de « Click chemistry » a été définie par Sharpless comme étant : «une réaction modulaire, à large portée, donnant des rendements élevés, ne créant que des sous-produits inoffensifs pouvant être éliminés sans chromatographie,

stéréospécifique (sans être nécessairement stéréosélective). Le processus y référant doit être simple à réaliser (idéalement, le processus doit être insensible à l'oxygène et à l'eau), utilisant des matières premières et réactifs facilement disponibles, n'utilisant aucun solvant ou un solvant bénin (comme l'eau) ou facilement éliminable, avec une isolation simple du produit, si nécessaire, par des méthodes non chromatographiques telles que la cristallisation ou la distillation. Enfin, le produit obtenu doit être stable dans les conditions physiologiques [12].

Ainsi, depuis l'avènement de ce procédé, nous assistons à un engouement croissant de la communauté scientifique pour cette réaction et un regain d'intérêt pour la chimie des dérivés 1,2,3-triazoles. La large étendue de substrats disponibles a fait que cette réaction présente un grand potentiel pour la synthèse de molécules fonctionnelles particulièrement pour de nombreux domaines d'applications comme la synthèse organique, la biochimie, la nanotechnologie, la chimie supramoléculaire, la chimie pharmaceutique, la bio-conjugaison, et la modification peptidique [13]–[16].

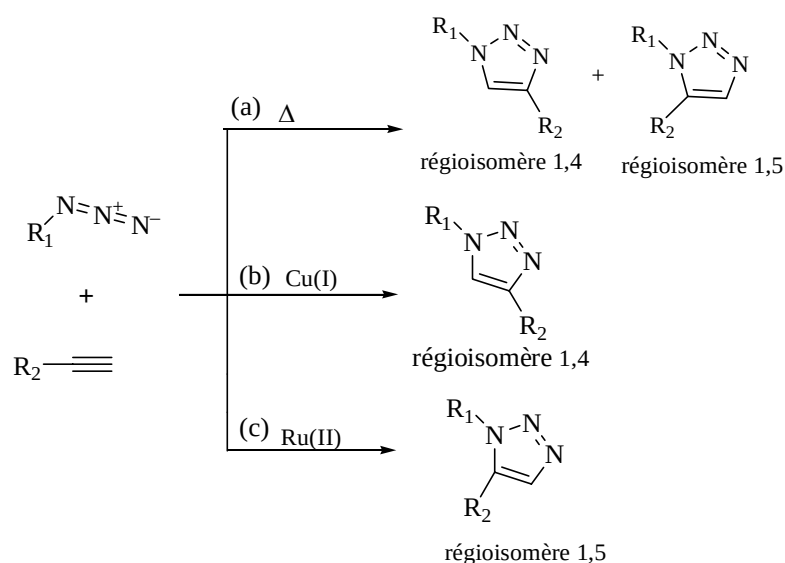


Figure I.5. Réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 azide-alcyne en présence de divers catalyseurs.

Le mécanisme général de la réaction décrit dans le schéma I.1 implique la formation initiale d'un acétylure de cuivre. La coordination ultérieure de l'azide organique est suivie d'une cycloaddition pour former un cycle à 6 chaînons qui subit une contraction de cycle pour former un intermédiaire triazolide de cuivre. La protonolyse entraîne alors l'élimination du produit triazole.

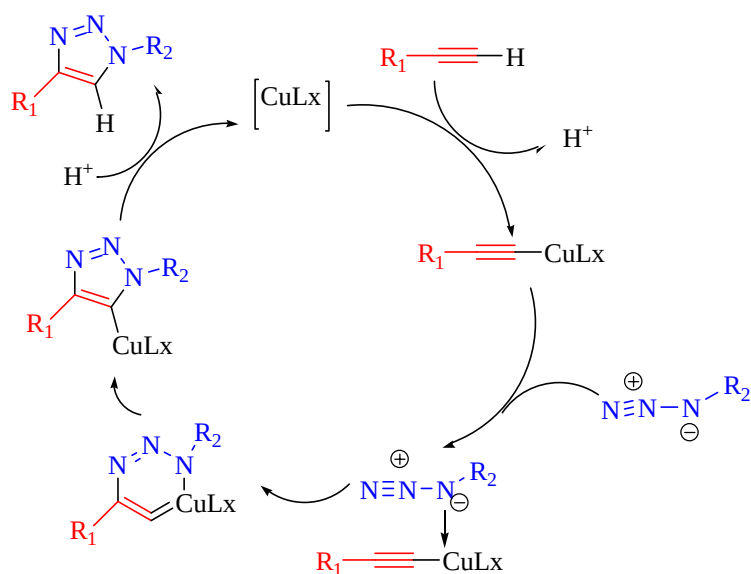


Schéma I.1. Mécanisme de cycloaddition 1,3 azoture-alcyne catalysée par le Cu (I).

D'autres réactions ont aussi été décrites dans ce concept de click chemistry telles que la réaction thiolène (réaction d'addition thiols-oléfines), la réaction de Diels-Alder (réaction de cycloaddition diène-diéophile), réactions d'ouverture de cycle nucléophile (par exemple, ouverture d'époxydes avec des amines et des thiols), addition de liaisons multiples carbone-carbone et réactions de type non-aldolique de composés carbonylés (par exemple, la formation d'éthers d'oxime et d'hydrazones) [17-18].

En 2005, l'équipe de Sharpless et une équipe de l'université de Hong Kong ont montré que le régioisomère 1,5 disubstitué du 1,2,3-triazole pouvait être aussi synthétisé sélectivement en présence d'un catalyseur au ruthénium (II) (figure I. 5.c) [19]. Dans ce cas, le couplage oxydant de l'azide et de l'alcyne sur le ruthénium conduit à un ruthénacycle à six chaînons, où le ruthénium est placé à côté du carbone le plus électro négatif de l'alcyne, qui subit ensuite, une élimination réductrice libérant le produit triazole aromatique [20-21].

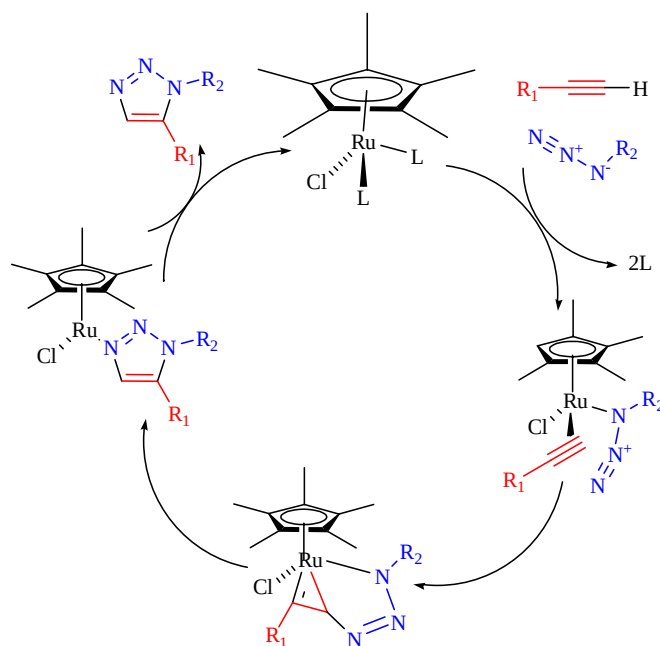


Schéma I.2. Mécanisme de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le Ru (II).

En 1986, Sakai et al. ont synthétisé avec succès une série de molécules bis [1,2,3]-triazoliques par réaction de α,α dichlorotosylhydrazones et d'amines triazoliques [22].

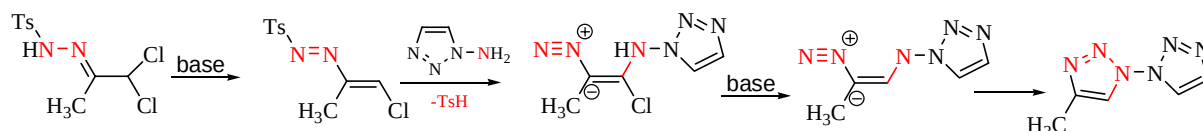


Schéma I.3. Mécanisme de la réaction de Sakai.

Les composés [1,2,3]-triazoles peuvent également être synthétisés par d'autres voies telles que la diazotation d'orthodiamines aromatiques [23], l'activation de liaison C-H de composés d'aryltriazines en présence de catalyseur à base d'acétate de plomb [24], la réaction d'azotures organiques avec l'acétoacétate d'éthyle en présence de catalyseur comme le méthylate de sodium [25], etc. (Figure I.6).

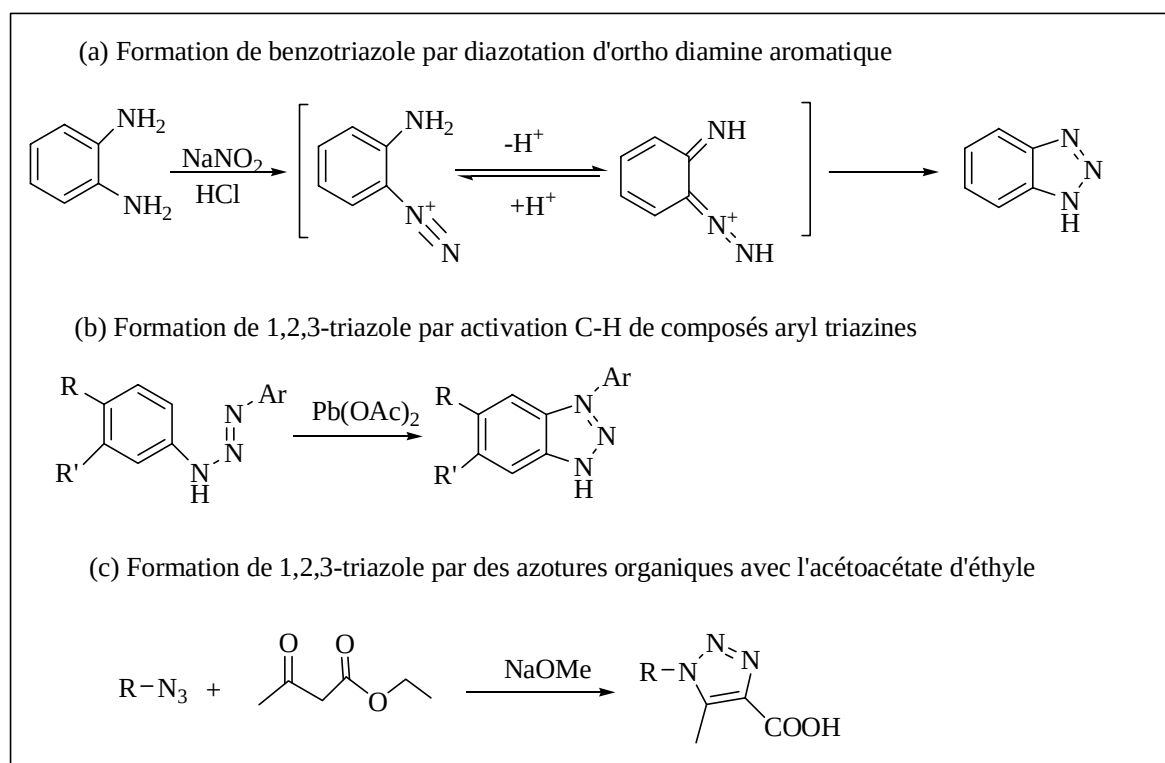


Figure I.6. D'autres voies de synthèse de composés 1,2,3-triazoles.

Plus récemment, Zhang et collaborateurs ont décrit une approche pour accéder à cet hétérocycle sans avoir recourt aux azotures avec [26] et sans catalyseurs de cuivre [27].

La première approche consiste à coupler une aniline avec un précurseur *N*-tosylhydrazone en présence d'acide pivalique : « PivOH ». L'approche sans métal nécessite quant à elle la présence d'iode. Ces réactions sont également régiospécifiques et ne produisent que des produits 1,4-disubstitués.

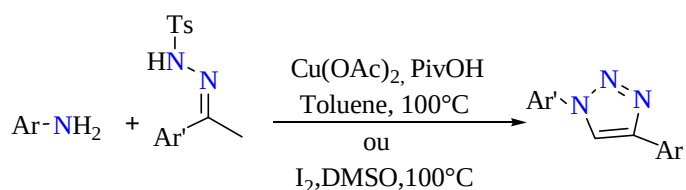


Figure I.7. Synthèse de 1,2,3-triazole sans azoture.

I.4. Applications des dérivés 1,2,3-triazoles

Les 1,2,3-triazoles ont été largement utilisés pour accéder à des produits ayant des propriétés améliorées dans divers domaines de la science des polymères et des matériaux organiques et supramoléculaires [28]–[33].

- **Agents anticorrosion**

Le corrosion de substrats métalliques engendre des pertes économiques importantes et une pollution de l'environnement [34]. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est considérée comme l'un des moyens les plus pratiques, économiques et écologiques pour freiner la corrosion [35]. Les travaux de L. Malki et al. ont montré par exemple que le 3-amino-[1,2,3]-triazole (Figure I.8) est un excellent inhibiteur de corrosion, même dans des milieux acides agressifs contenant de l'acide phosphorique [36]. Ce composé est utilisé pour l'inhibition de la corrosion du cuivre et de plusieurs de ses alliages [37].

L'association de développement du cuivre (CDA) a également approuvé aux États-Unis, le [1,2,3]-benzotriazole comme inhibiteur de corrosion efficace du cuivre métallique [38].

Michael T. Kocsik et al. ont breveté des composites constitués de charges métalliques stabilisées par le tolyl triazole. Ils sont obtenus par prétraitement de la charge avec une solution de triazole, ou par ajout du triazole à une composition polymère (matrice de polyuréthane) contenant la charge métallique. Ces revêtements hybrides sont également utiles comme matériaux absorbants de micro-ondes [39].

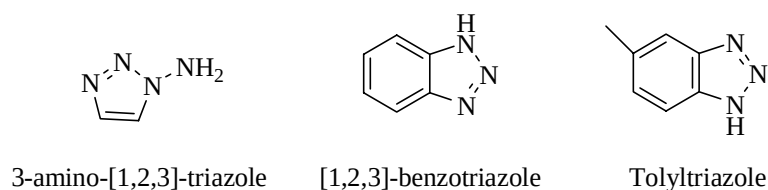


Figure I.8. Structure chimique de certains inhibiteurs de corrosion à base de [1,2,3]-triazole.

• Applications Pharmaceutiques

Un autres domaine de prédilection des dérivés triazoliques est le domaine biomédical et ce, en raison de leurs propriétés pharmacologiques très variées [40]–[43] telles que anticancéreuses, anti-HIV, antituberculeuses, antifongiques, antibactériennes, antiallergiques etc.. Le triazole est aussi considéré en industrie pharmaceutique comme un pharmacophore responsable de l'inhibition de β -lactamases.

Quelques triazoles biologiquement actifs représentatifs [41] sont présentés dans la figure I.9 dont le tazobactame, qui est un médicament antibiotique commercial et la carboxyamidotriazole (CAI) et la céfatrizine deux médicaments en phase d'essais cliniques pour leur activité anticancéreuse [44].

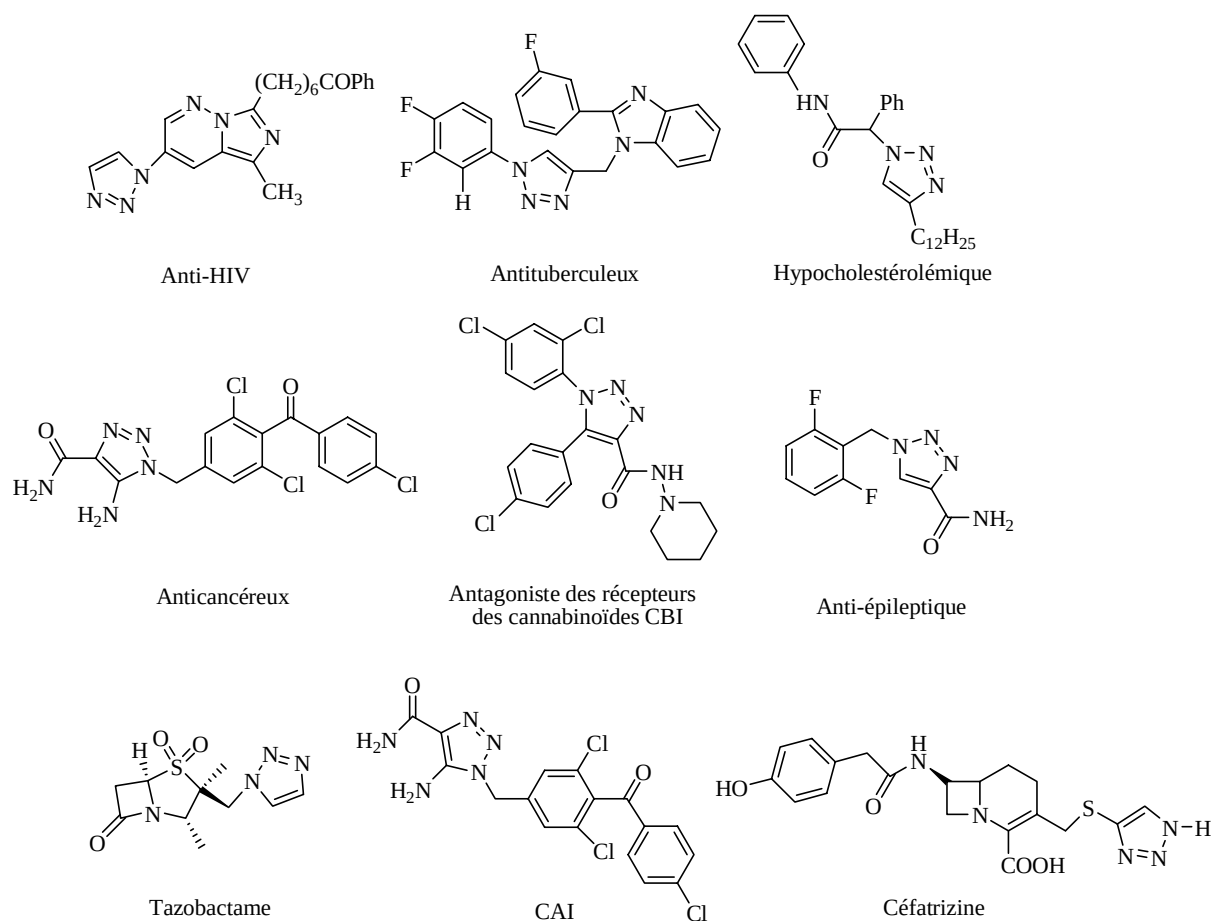


Figure I.9. Structure de médicaments comportant le cycle 1,2,3-triazole.

Notons que l'utilisation de cet hétérocycle ne se limite pas aux petites molécules bioactives mais aussi aux polymères pour la conception de matériaux pour le secteur de soins et de la santé (surfaces hospitalières, équipements de chirurgie..), les systèmes de purification de l'eau, les textiles, le conditionnement et le stockage des aliments et les appareils ménagers [45].

A titre d'exemple, des polyuréthanes antibactériens ont été synthétisés en utilisant comme intermédiaire clé un dérivé bistriazole portant quatre terminaisons hydroxyles obtenu à partir de l'éthylène diazide et du 2-butyne-1,4-diol. Sa réaction avec d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl) propionique permet de développer des polyesters polyols hyperbranchés riches en triazole (figure I.10) [46].

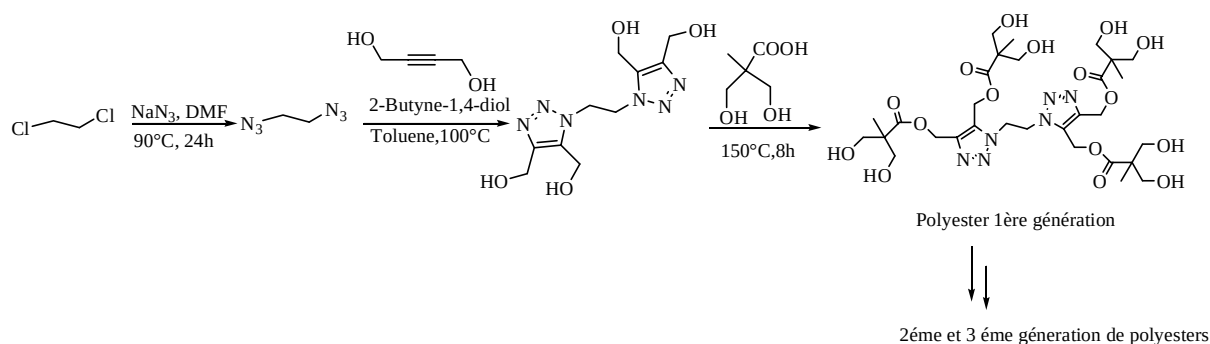


Figure I.10. Synthèse de résines polyesters polyols hyper-ramifiées à noyau triazole à activité antimicrobienne [46].

• Catalyse

L'utilisation du triazole et ses complexes de métaux de transition ou de métaux nobles pour catalyser les réactions en chimie organique a été largement décrite dans la littérature. Une revue pertinente regroupant les principales réactions est décrite par Huang et al [47].

A titre d'exemple, récemment, des dérivés 1,2,3-triazole-thioéther sont servi de ligands efficaces, pour conduire des réactions de Suzuki catalysées par le Pd, de divers iodures, bromures et chlorures d'aryles selon le schéma suivant [48] :

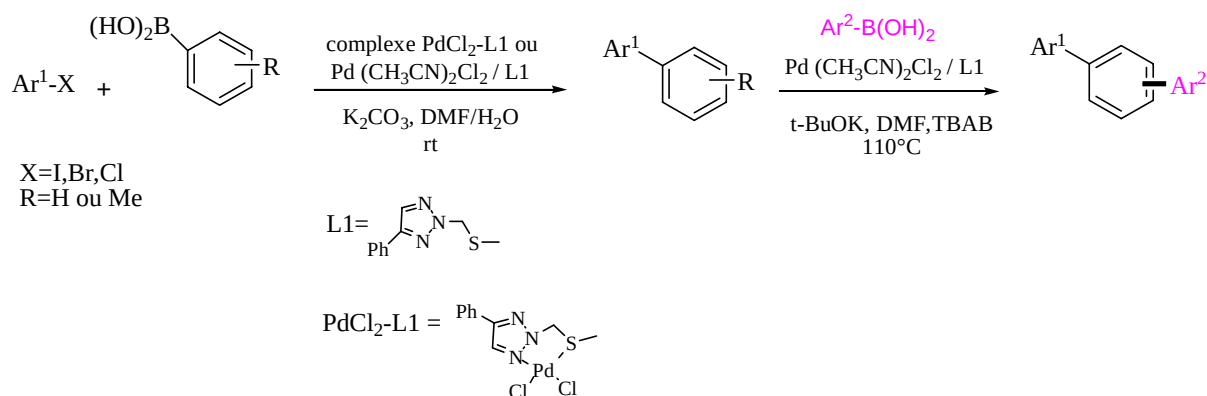


Figure I.11. Réaction de Suzuki catalysée par un ligand triazolique.

• Applications pour l'environnement

De nombreuses études rapportent l'utilisation du triazole comme synthon actif pour l'adsorption de divers types de polluants organiques comme les colorants, inorganiques comme les ions métalliques ou des gaz comme le CO₂ [49]–[51].

Par exemple le polymère microporeux (TTMP) a démontré sa capacité à agir comme un excellent adsorbant de colorants organiques pour les applications de traitement des eaux usées et pour la capture sélective du CO₂ des gaz de combustion. Ainsi, des capacités d'adsorption de l'ordre de 1000 mg/g, 405 mg/g, 16,3 m% (à 273K et 1 bar) ont été obtenues pour le rouge cango, le rhodamine B et le CO₂, respectivement [49].

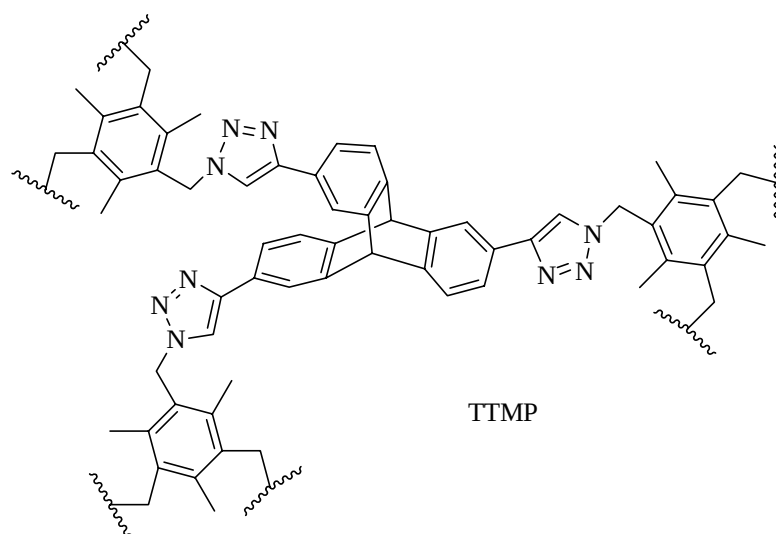


Figure I.12. Polymère TTMP

Par ailleurs, notre équipe de recherche a développé récemment des nanoparticules magnétiques à base d'oxyde de fer (Fe_3O_4) fonctionnalisées par des unités triazoliques. Ces adsorbants présentent l'avantage d'avoir un caractère superparamagnétique qui permet leur séparation par un simple aimant externe après le processus de dépollution et d'être très efficaces pour l'élimination des trois ions métalliques Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} . Des capacités d'adsorption à l'équilibre de l'ordre de 87.87, 167.78 et 51.20 mg.g^{-1} ont été obtenues pour ces trois ions respectivement [52].

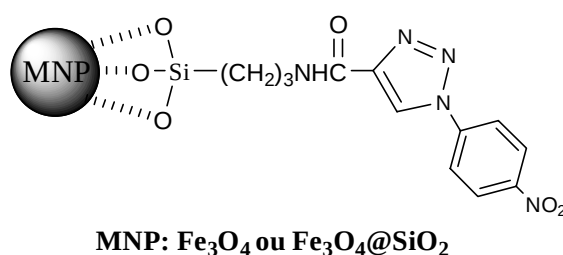


Figure I.13. Nanoadsorbants à base de particules magnétiques fonctionnalisées par des synthons triazoles.

Dans le domaine de la pollution atmosphérique, des études récentes ont montré que les systèmes cycliques hétéroaromatiques contenant plusieurs atomes d'azotes tels que la guanidine, le 7-aza-indole, la mélamine, le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole sont des systèmes idéaux pour la conception de nouveaux matériaux poreux pour le stockage à haute capacité du CO_2 et sa séparation. Le développement de ces matériaux rentre dans le cadre de la maîtrise du réchauffement climatique en stabilisant le niveau de CO_2 atmosphérique qui est d'une importance capitale.

Dans ce contexte, Mukherjee et coll ont développé récemment un physisorbant efficace pour la capture et la séparation de CO_2 ainsi que pour le stockage de combustibles gazeux plus propres tels que H_2 et/ou méthane CH_4 (figure I.14). Sa structure ultra-microporeuse (0,45 à 0,9 Å), ainsi que la présence de divers sites basiques permettent une absorption exceptionnellement élevée du CO_2 (jusqu'à 6,79 mmol g^{-1} à 273 K) et de H_2 (jusqu'à 2,50% en poids à 77 K) sous 1 bar [53].

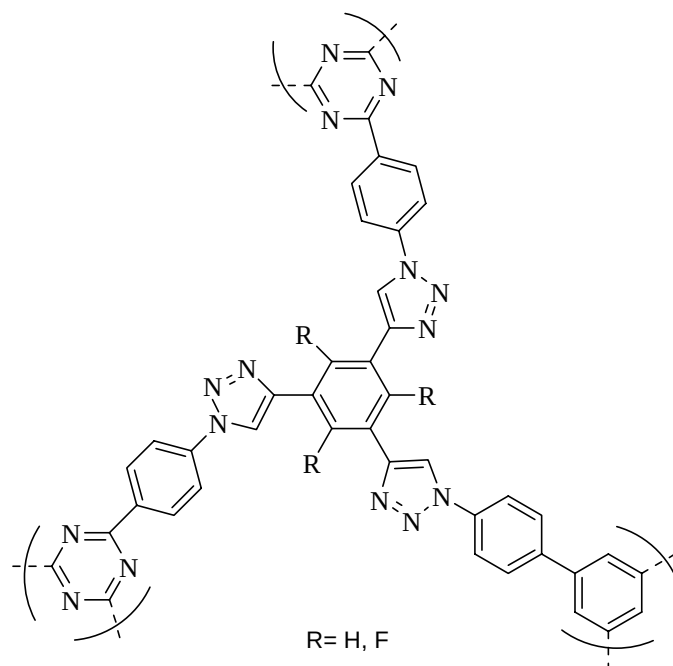


Figure I.14. Physisorbant pour la capture et la séparation de CO₂ [53].

I.5. [1,2,3]-triazole comme ligand complexant

La capacité du 1,2,3-triazole à agir comme ligand N-donneur pour accéder à une riche panoplie d'architectures métallo-supramoléculaire a été largement exploitée dans divers domaines d'applications y compris pour la reconnaissance moléculaire, l'encapsulation et l'administration de médicaments, la catalyse, l'électronique moléculaire, et comme sondes de détection.

Selon leurs structures, les triazoles peuvent agir comme des ligands X donneurs d'un électron par liaison σ avec le métal ou comme des ligands L donneurs de deux électrons π (figure I.15). Dans ces deux modes de coordination, on peut distinguer deux régioisomères : la coordination sur N1 ou N2 pour le ligand X et la coordination sur N2 ou N3 pour le ligand L.

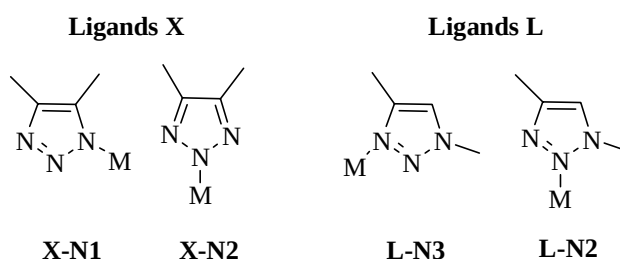


Figure I.15. Modes de coordination du triazole [5].

Dans ce contexte, la réaction de click chemistry a été très exploitée pour accéder aux dérivés 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués qui sont considérés comme des ligands polyvalents à travers leurs sites donneurs permettant la chélation de métaux (notamment les atomes N2, N3 et C5, la position N3 étant la plus basique) (Fig. I.16). L'inclusion d'autres fonctions à caractère électrodonneur dans les groupes R et R' des précurseurs alcynes et azides permet d'exacerber les propriétés chélatantes de ces produits (Fig I.16). De plus, l'activation de la fonction C – H en position 5 permet l'accès aux triazolides anioniques.

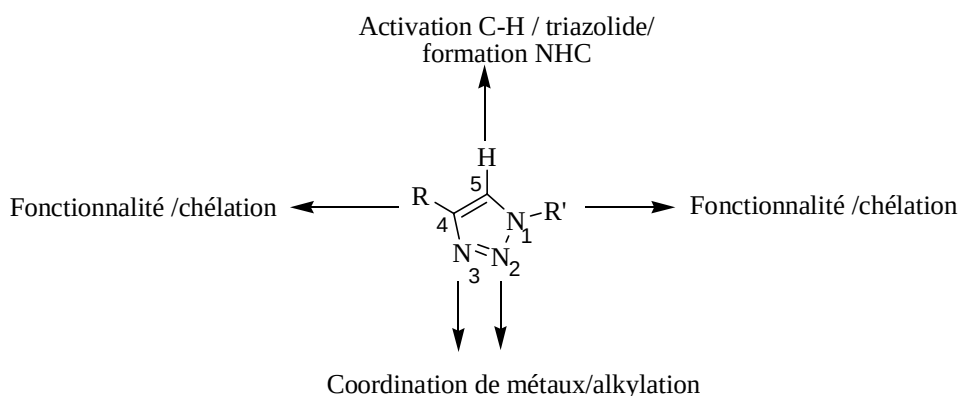


Figure I.16. Potentiel fonctionnel des 1,2,3-triazoles pour la chimie de coordination [54].

On retrouve ainsi régulièrement dans la littérature un nombre très important d'études portant sur la synthèse de nouvelles architectures de ligands mono, tri et polydentés contenant cet hétérocycle et l'étude de leurs propriétés de coordination.

On peut globalement les classer en trois catégories, à savoir [55]–[58] :

- Les ligands contenant un seul anneau de coordination,
- Les ligands pontés caractérisés par la présence de deux ou plusieurs anneaux de coordination liés par un espaceur,
- Les ligands mixtes ayant deux groupes donneurs ou plus (par exemple un cycle triazole et une fonction acide carboxylique).

Quelques exemples de complexes issus de la coordination du 1,2,3-triazole sont présentés dans le tableau I.1.

Par extrapolation aux systèmes, 2'-bipyridyle (bpy) et 2,2':6',2''-terpyridyl (tpy) qui constituent des ligands incontournables en chimie de coordination en raison des propriétés photo physiques attrayantes de leurs complexes, on retrouve plusieurs analogues à base de triazole comme ceux schématisés dans la figure suivante.

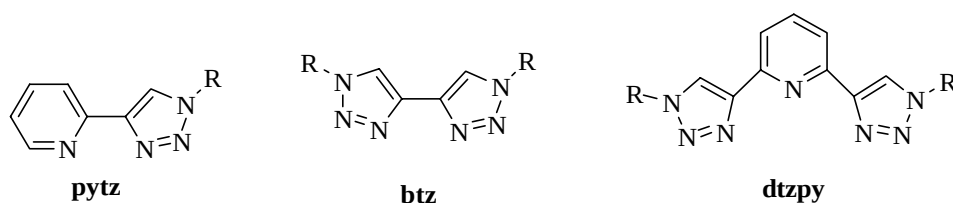
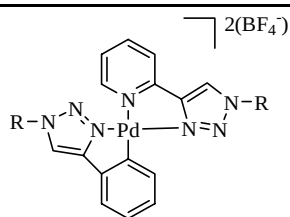


Figure I.17. Structures des ligands pyridyl triazole (pytz), bitriazolyl (btz) et ditriazolylpyridine (dtzpy) [54].

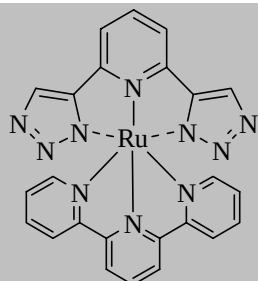
Tableau I.1. Exemples de complexes à bases de dérivés 1,2,3-triazoliques.

Type de ligands	Structure	Remarques	Référence
Mondenté	Structure of a monodentate complex: A rhenium (Re) center coordinated by three carbonyl (CO) groups, a methyl (Me) group, and a 1,2,3-triazole ring substituted with a phenyl (Ph) group. The complex is shown as a cation with a PF₆⁻ counterion.	Le complexe est luminescent, présente de longues durées de vie phosphorescentes dans des solutions de dichlorométhane (475 à 513 ns).	[59],[60]
Bidenté	Structure of a bidentate complex: A rhenium (Re) center coordinated by two carbonyl (CO) groups, two chlorine (Cl) atoms, and a 1,2,3-triazole ring substituted with an R group. The triazole ring is bidentate, coordinating through its 1 and 4 positions. (R=Bn ou CH₂OOH)	Ce complexe est luminescent en solution à température ambiante.	[61]
Tridenté	Structure of a tridentate complex: A ruthenium (Ru) center coordinated by two chlorine (Cl) atoms, a dimethyl sulfoxide (dmsO) molecule, a methoxycarbonyl (COOMe) group, and a 1,2,3-triazole ring substituted with a 4-iodophenyl group and a methoxycarbonyl (COOMe) group. The triazole ring is tridentate, coordinating through its 1, 4, and 5 positions. (BF₄)₂⁻	Géométrie octaédrique déformée Présente une activité photochimique et des propriétés électroniques et magnétiques	[62]

Tétradenté

Complexe plan et carré
Propriétés photo physiques.

[63]

Hexadenté

Application dans une cellule solaire
sensibilisée au colorant.

[64]

Applications des complexes triazoles

Comme nous l'avons souligné auparavant, la tendance du triazole à former aisément des complexes avec les ions métalliques a été mise à profit pour diverses applications notamment pour l'élaboration de sondes de détections de métaux dans les systèmes chimiques et biologiques.

L'équipe de Kannan a décrit des chimiocapteurs colorimétrique à base de molécule comportant un synthon azobenzène et deux cycles triazoles. Ces capteurs fonctionnent sur la base du mécanisme de transfert de charge intramoléculaire (TIC) de l'azobenzène; l'un des anneaux aromatiques étant intégré au récepteur d'ions (bis-triazole). Le récepteur bis-triazole N-alkylé joue le rôle de donneur d'électrons, et le groupe nitro, celui d'accepteur d'électrons. La détection des ions Cu^{2+} donne lieu à de grands changements dans les spectres d'absorption (du rouge au jaune pâle), qui peuvent être clairement observés à l'œil nu [65].

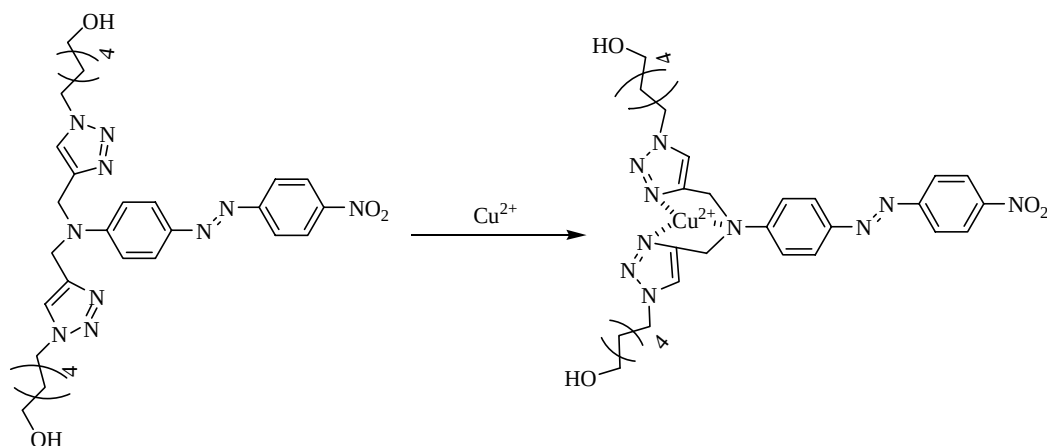


Figure I.18. Chimiocapteur colorimétrique d'ion $\text{Cu}(\text{II})$ [65].

Une autre application récente et particulièrement intéressante a porté sur la synthèse d'un complexe de Ruthénium d'un ligand pyridyl-1,2,3-triazole substitué (BtPT) pour une détection luminescente hautement sélective d'acide hypochloreux.

L'acide hypochloreux / hypochlorite (HOCl/ClO^-) est l'une des espèces réactives à l'oxygène (ROS) qui construit le système de défense inné des cellules des organismes vivants contre divers types d'agents pathogènes. La production anormale de HOCl conduit à des maladies cardiovasculaires, à la neurodégénérescence et aux cancers. Une détection et une imagerie hautement sélectives et sensibles du HOCl endogène est d'une grande importance en chimie et en biologie.

Dans ce composé (BtPT), le mécanisme de détection est basé sur une addition anti-Markovnikovrégio- et stéréosélective de HOCl sur la liaison $\text{C}=\text{C}$ du 1,2,3-triazole et une hydroxylation $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ hautement spécifique par époxydation. Ce mécanisme a été soutenu par la combinaison de diverses méthodes comme l'ESI-MS, la spectroscopie RMN ^1H / ^{13}C et le titrage par RMN ^1H [66].

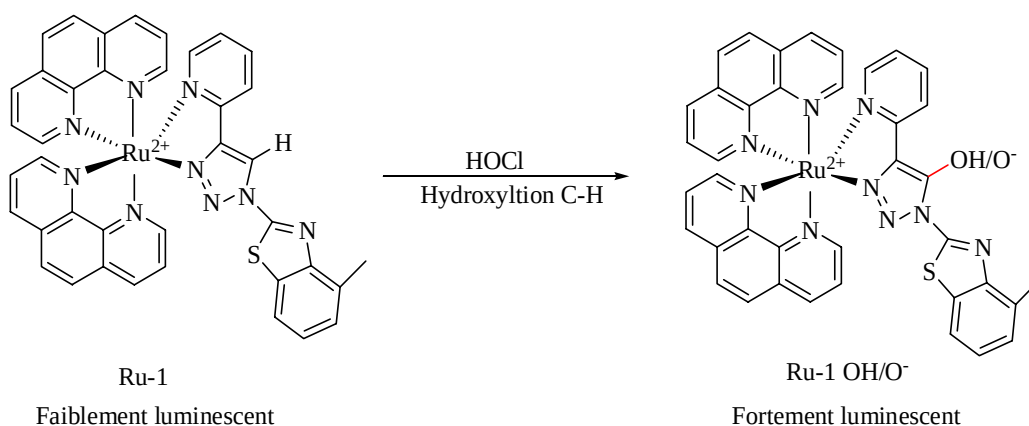


Figure I.19. Détection de HOCl par hydroxylation $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ [66].

Enfin, nous retrouvons aussi les complexes triazolique dans des applications plus technologiques comme celles se rapportant aux machines moléculaires. Deux grandes catégories peuvent être distinguées, celles impliquant des molécules « classiques », où des changements conformationnels ou configurationnels sont impliqués, et celles composées de deux ou plusieurs sous-unités entrelacées. Un exemple type est présenté dans la figure suivante ;

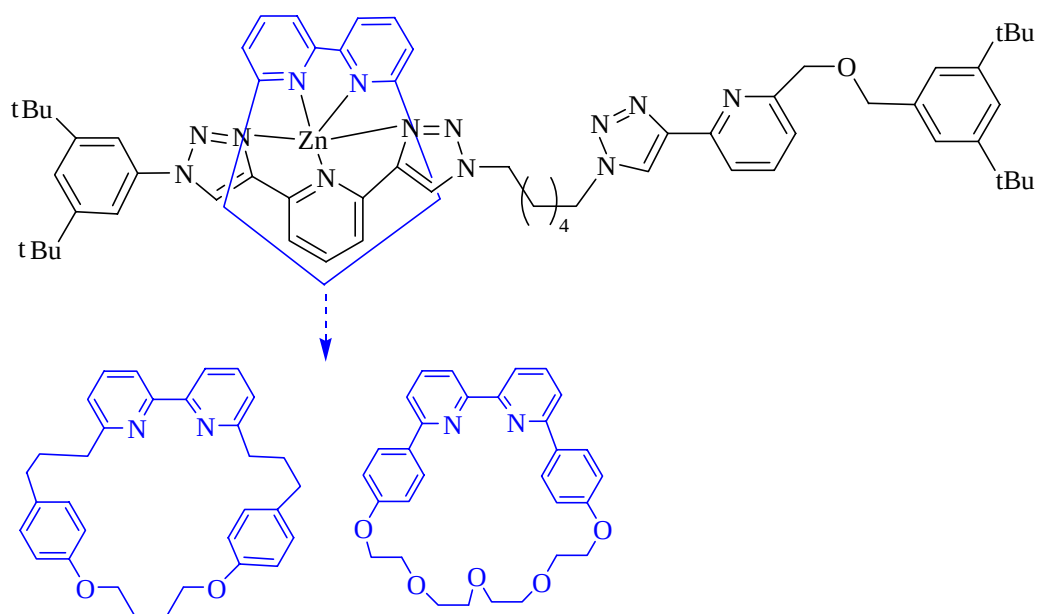


Figure I.20. Molécule pour machine moléculaire bi-stable [67].

I.6. Polymères Ligands chélatants (PLC)

I.6.1. Introduction

La chimie des polymères chélatants a atteint son apogée au XXI^e siècle. En effet, de nouvelles méthodologies de synthèse d'une large gamme de nouveaux PLC ont été décrites et des technologies de fabrication et de mise en forme de ces matériaux ont été développées pour de nombreuses applications dans les domaines des biocapteurs, des implants médicaux et des diodes électroluminescentes organiques (OLED).

En comparaison aux ligands à base de petites molécules organiques, les ligands polymères chélatants (PLC) présentent des avantages indéniables. Le bon contrôle de la distribution des chélates au sein de la matrice polymère permet en général une meilleure exposition de ces derniers pour une interaction optimale avec les métaux. Les matériaux polymères présentent en outre une stabilité accrue, une solubilité ajustable dans des milieux aqueux et organiques, ainsi que des propriétés optiques, magnétiques et fluorescentes intéressantes.

Sur le plan structurel, toutes les classes traditionnelles des polymères ont été exploitées pour l'élaboration des polymères portant des fragments chélatants comme les polymères linéaires,

greffés, ramifiés, réticulés, les dendrimères, les polymères en étoile et hyperramifiés, ainsi que les polymères cristaux liquides (figure I.21) [68], [69].

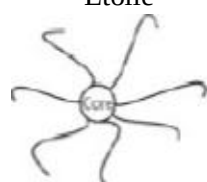
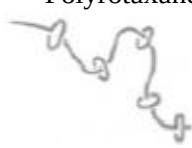
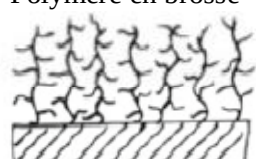
Linéaire	Ramifié	Réseaux	Dendritique
Bobine flexible 	Ramification statistique de chaînes courtes 	Rarement réticulé 	Hyperbranché 
Tige rigide 	Ramification statistique de longues chaînes 	Réticulation dense 	Etoile 
Cycle 	Ramification régulière en peigne 	Réseaux interpénétrés 	Dendrimère 
Polyrotaxane 	Polymère en brosse 		

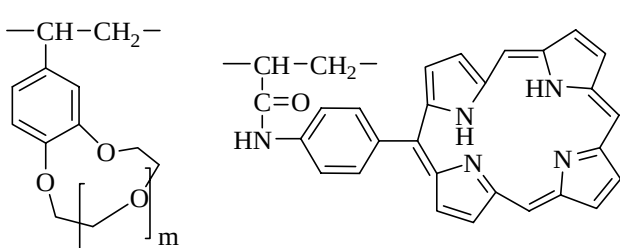
Figure I.21. Architecture de macromolécules pour la conception de PLC [69].

I.6.2. Classification et synthèse des PLC

Plusieurs polymères ligands ont été décrits dans la littérature, les plus courants sont regroupés dans le tableau suivant et comportent comme fonctions actives des fonctions acides, hydroxyles, amines, acide phosphorique, thiols, hétérocycles azotés [70].

Tableau I.2. Exemples de polymères chélatants.

Polyamines	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{N} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{N} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \end{array}$	
Polyacide carboxyliques	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	
Polyalcools	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{OH} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \end{array}$	
Polyacide phosphoriques	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ -\text{CH}-\text{C}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	
Polythiols	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{SH} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{SH} \end{array}$	
$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ \\ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	Cétone $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acide aminopolycarboxylique $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$

polyoximes $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	base de schiff $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{H} \quad \text{R} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}=\text{N} \quad \text{N}=\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OHC} \quad \text{OH} \quad \text{CHO} \end{array}$	thiol $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$
Amino acide $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array}$	Macrocycliques 	

Dans les polymères solubles, la complexation avec le métal a lieu via des liaisons chélatantes inter et intramoléculaires (figure I.22). Le premier mode conduit généralement à des complexes macromolécule-métal insolubles dans l'eau et les solvants organiques alors que dans le second mode, les complexes sont solubles et présentent des structures régulières.

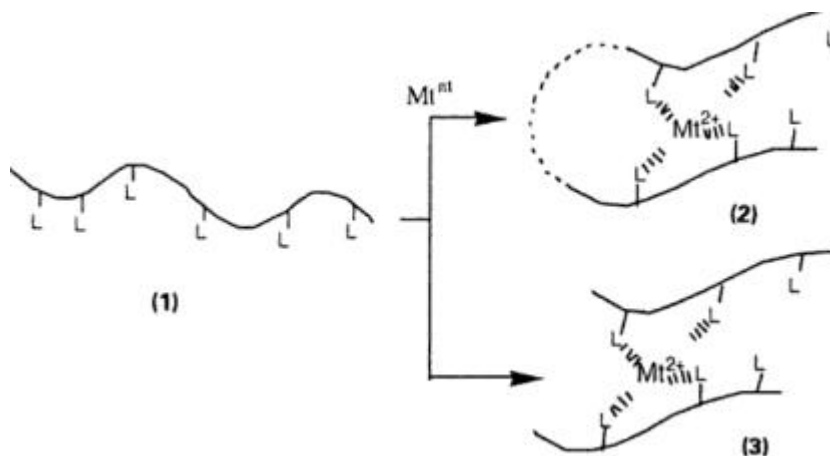
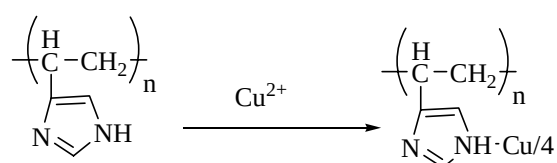


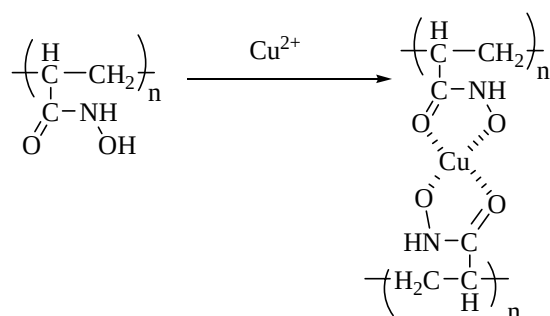
Figure I.22. Complexation par des liaisons inter (2) et intramoléculaires (3) ligand-métal [70].

- **C'est le cas par exemple:** des complexes poly (vinylimidazole)-Cu(II) [70].



Des complexes macromolécule-métal peuvent aussi être obtenus en mode hétérogène par une procédure interfaciale. Dans ce cas, le taux de chélation est plus important que par réaction homogène.

- **Exemple :** Formation des complexes polyhydroxamato-Cu(II) [70].



I.6.3. Synthèse des Polymères chélatants à base de triazole

Le nombre d'études portant sur les polymères de coordination à base d'azoles et plus particulièrement à base de 1,2,3-triazole et de 1,2,4-tétrazole est en progression exponentielle depuis le début des années 2000, comme le montre la figure I.23.

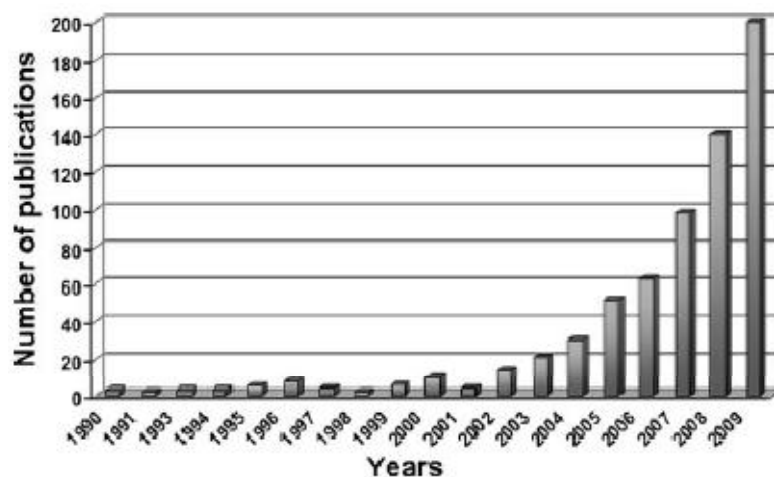


Figure I.23. Progression annuelle des structures cristallines des polymères de coordination à base de 1,2,3-triazole et de 1,2,4-tétrazole trouvés dans la base de données des structures de Cambridge (de 1990 à 2009) [71].

Les approches traditionnelles de la chimie des polymères ont été utilisées pour accéder à ces polymères, à savoir:

- L'homopolymérisation ou la copolymérisation de monomères fonctionnels contenant des fonctions chélatantes.
- La polycondensation de composés qui entraînent la formation des PLC.
- La post-fonctionnalisation de polymères préformés portant des fonctions réactives appropriées avec des fragments chélatants (ligands).
- L'adsorption physique de polymères chélatants sur des supports polymères ou des supports inorganiques

Nous présentons dans ce qui suit quelques exemples de chacun de ces procédés pour accéder aux PLC triazoliques.

I.6.3.a. Préparation de PLC à partir de monomères chélatants

Il existe un nombre très importants de monomères portants des fonctions chélatantes qui a été décrit dans la littérature permettant accéder aux polymères correspondants destinés pour des applications en catalyse, biologie et environnement.

Plusieurs méthodes de polymérisation ont été utilisées pour accéder aux polymères PLC avec une fonctionnalité, une taille et une distribution de taille contrôlées comme la polymérisation en émulsion, la polymérisation en suspension, la polymérisation par précipitation, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP), la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT), la polymérisation cationique, la polymérisation par oxydation chimique, l'électropolymérisation, la polymérisation assistée par photochimie ou par les micro-ondes, la cyclopolymérisation et la polymérisation asymétrique [72]–[74]. Des particules de tailles microniques ou submicroniques à morphologies très diversifiées ont été obtenues qui présentent un rapport surface /volume élevé utile pour l'interaction du métal avec les sites actifs.

Le processus de coordination avec le métal peut se faire aussi bien sur le monomère suivi par la polymérisation du complexe obtenu que, sur le polymère comme décrit précédemment. Le choix de la stratégie à adopter est lié à la bonne accessibilité synthétique aux ligands et aux complexes métalliques. Un exemple est schématisé dans la figure suivante. Happ et coll ont décrit un complexe de ruthénium mono-fonctionnalisé et sa copolymérisation radicalaire

contrôlée RAFT avec le méthacrylate de méthyle pour conduire au copolymère greffé correspondant [75].

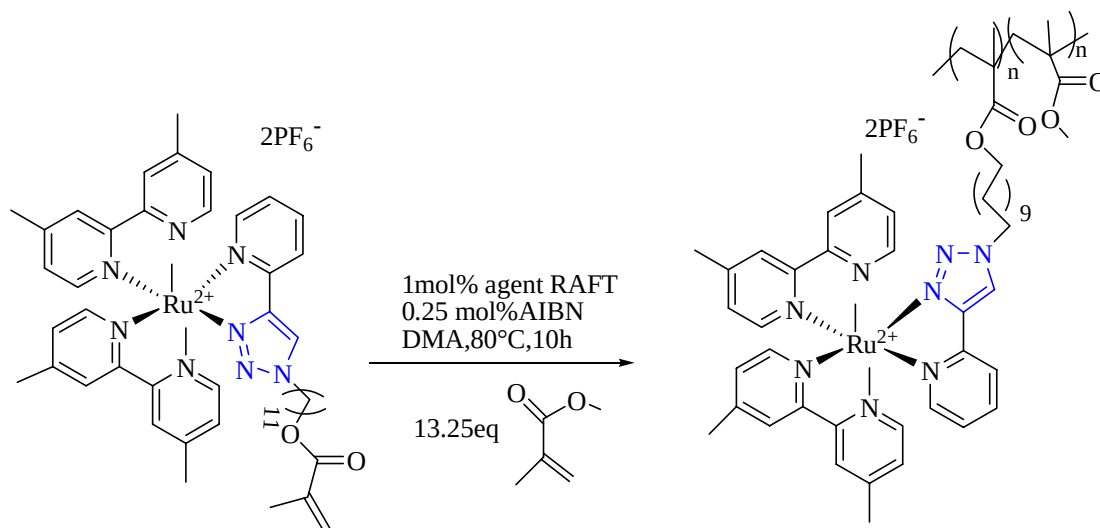


Figure I.24. Copolymère greffé obtenu par polymérisation RAFT de [Ru(2,2'-bipyridine)₂ (1,2,3-triazole-pyridine)]²⁺.

Selon le même principe, des complexes d'iridium Ir (III) à base d'homopolymère phosphorescent de polystyrène (PS) et de dendrimères (figure I.25) ont été décrits [76]. Ils ont été obtenus par polymérisation radicalaire de dendrimères composés d'un complexe hétéroleptique comportant deux ligands 2-phényl pyridyle et un co-ligand phényltriazoyle.

Le ligand phényl triazoyle constitue le centre de fixation au squelette polymère et au dendron biphenyle de première génération. Ces poly(dendrimères) ont été utilisé pour la fabrication de diodes électroluminescentes organiques (OLED) ayant une bonne performance avec une efficacité quantique externe de 6,2 % à 100 cd / m².

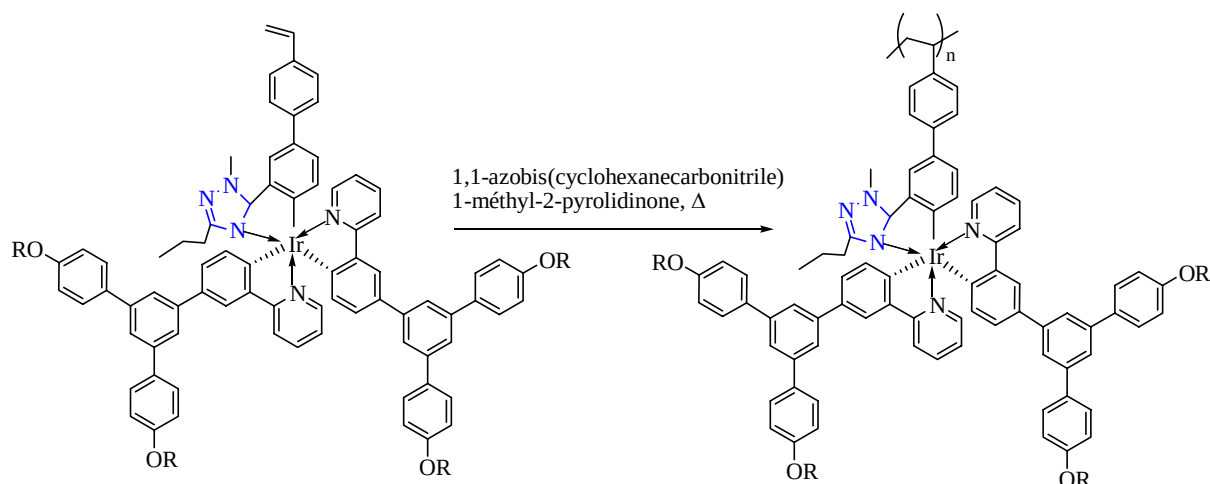


Figure I.25. Préparation de polystyrène avec des complexes pendants Ir (III)
(R = 2-éthylhexyle).

I.6.3. b. Ligands polymères complexants par polycondensation/polyaddition

Un procédé efficace de production de diverses structures polymères triazoliques chélates de métaux est la polycondensation ou la polyaddition [77].

Ainsi, par exemple, la polymérisation par click chemistry a été utilisée avec succès pour la synthèse d'une gamme de polymères contenant des unités porphyrines (Pp) à cycles triazoles [78]. La polyaddition des synthons à fonctions dialcynes avec le 1,4-diazidobenzène a été initiée soit par simple chauffage, soit par un catalyseur de Cu (I) pour conduire aux polymères correspondants.

Le polymère obtenu par polymérisation induite thermiquement présente un poids moléculaire relativement élevé avec une distribution de poids monomodal et une PDI modérée après une longue période de réaction allant jusqu'à 170h. La polymérisation catalysée par Cu (I) conduit quant à elle à un polymère à poids moléculaire relativement faible. Les polymères synthétisés sont solubles dans les solvants organiques courants et stables à température de 350 °C.

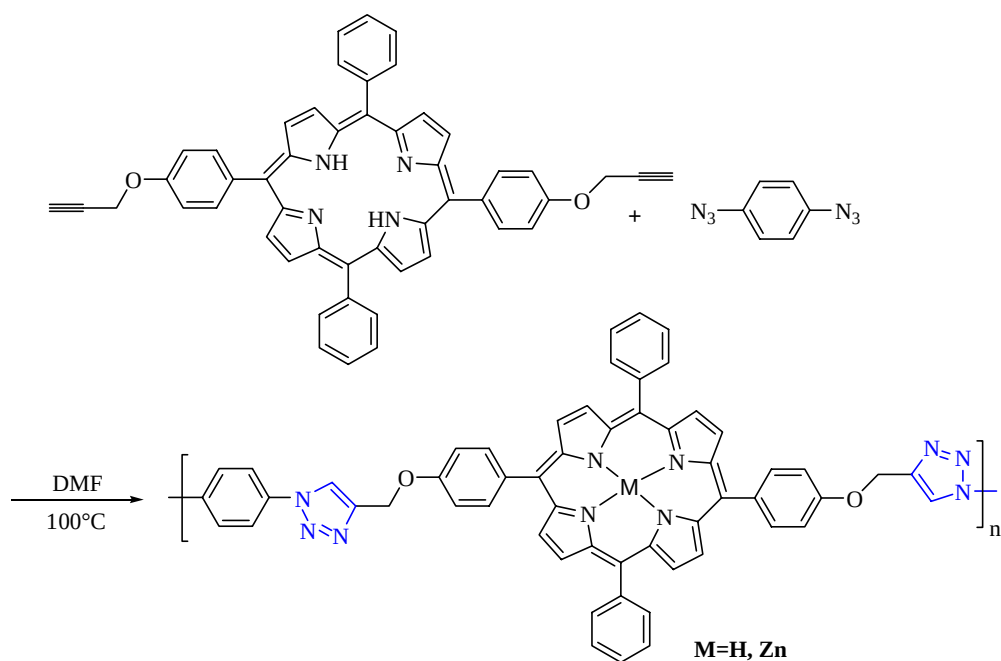


Figure I.26. Synthèse de polymère à unités porphyrines par click polymérisation.

I.6.3.c. Par post-fonctionnalisation de polymères préformés portant des fonctions réactives chélatantes (ligands)

La post-fonctionnalisation de supports polymères et nanoparticules réactives est une méthode polyvalente pour greffer des synthons fonctionnels sur ces matrices afin d'accéder à des particules ayant des fonctionnalités ajustables et une taille contrôlée. Cette méthode est particulièrement adaptée pour les latex et les gels polymères obtenues par les méthodes de polymérisation en émulsion ou microémulsion.

Dans cette optique, Ouerghui et coll ont décrit la fonctionnalisation de polychlorure de vinyle (PVC) par des unités triazoliques *via* la transformation du PVC en azido-PVC suivie d'une réaction de cycloaddition azoture / alcyne catalysée par le cuivre (I) (CuAAC) [79].

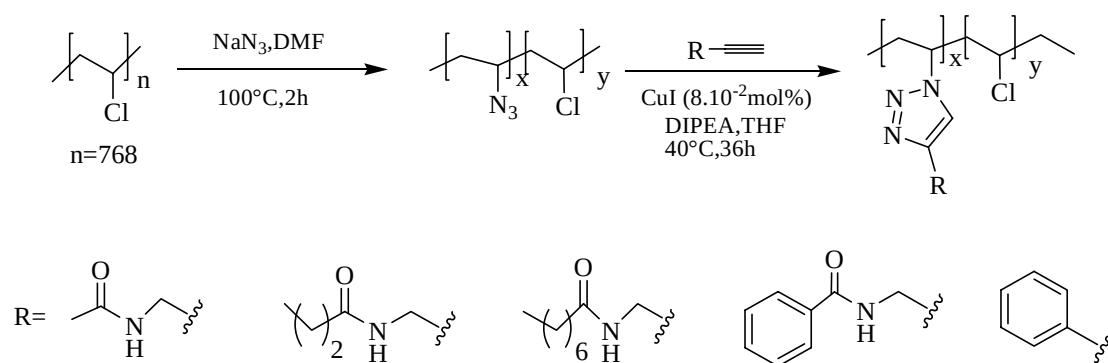


Figure I.27. Synthèse de polytriazoles par post-fonctionnalisation de PVC.

Ces polymères ont ensuite été testés pour extraire les sels de métaux de transition (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+}) à partir de solutions aqueuses [79]. Il a été démontré que la capacité de ces polymères à chélater les métaux pouvait avoir lieu selon trois modes: *via* une seule unité (chélation pendante), avec le triazole grâce aux atomes d'azotes ou par les deux en raison de leur distribution et leur proximité dans le réseau (chélation participative) (Figure I.28) [80]–[82].

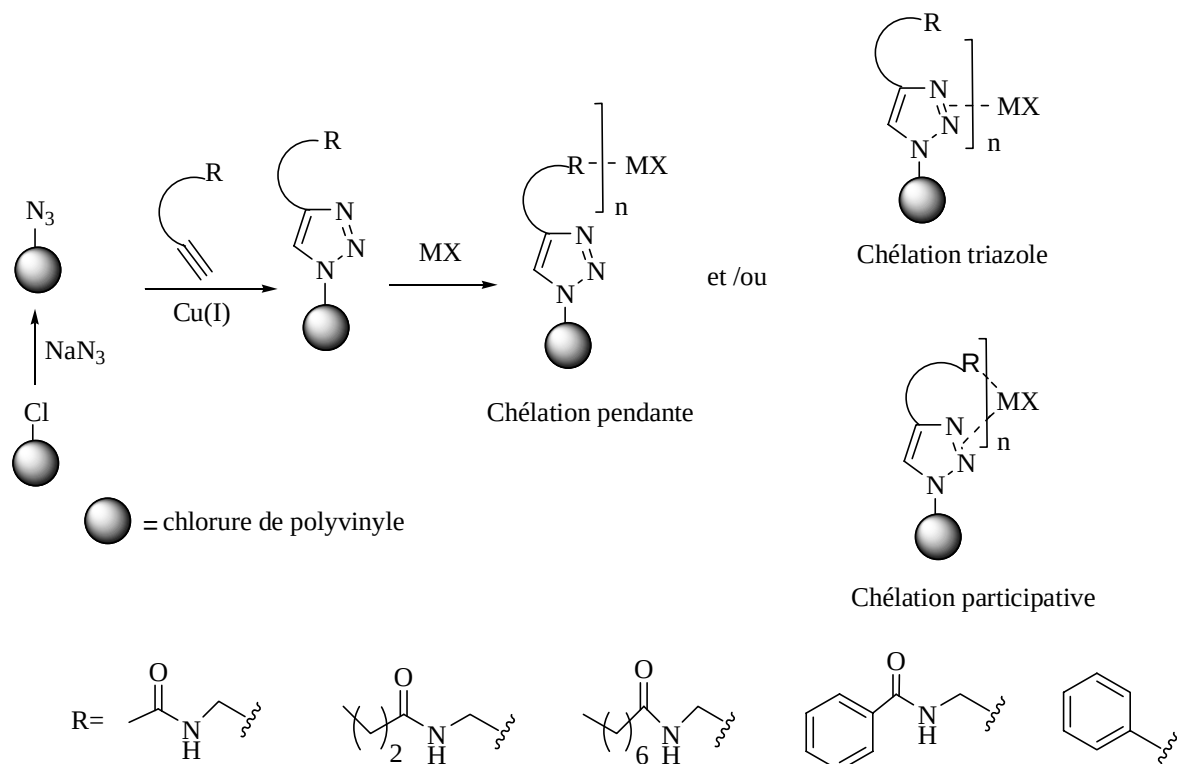


Figure I.28. Schéma général pour la préparation de polymères triazoliques et voies possibles de mono- et polychélation (pendante, triazole et participative).

Un autre schéma de post-fonctionnalisation a été décrit permettant d'ajouter deux fonctionnalités différentes sur la même unité répétitive de polyméthacrylate de glycidyle (PGMA) capables de complexer deux ions de natures différentes (figure I.29) [83], [84].

La présence de groupes carboxylates dans ce polymère en brosse permet la formation d'oxotitane (IV) (*oxoTi*), tandis que les groupes nitrilotriacétates se lient au Fe (III) (*NTA-Fe*). Les deux parties (*oxoTi* et *NTA-Fe*) présentent des affinités différentes envers les sous-unités de phosphopeptides et facilitent l'enrichissement simultané de peptides mono- et multi phosphorylés à partir d'échantillons d'acidité modérée.

Cette bifonctionnalité a été mise à profit en MALDI-MS et MALDI-MS/MS pour l'analyse de phosphoprotéines cibles dans des échantillons de petit volume à partir de protéines immuno-purifiées et pour les dosages de kinases à haut débit.

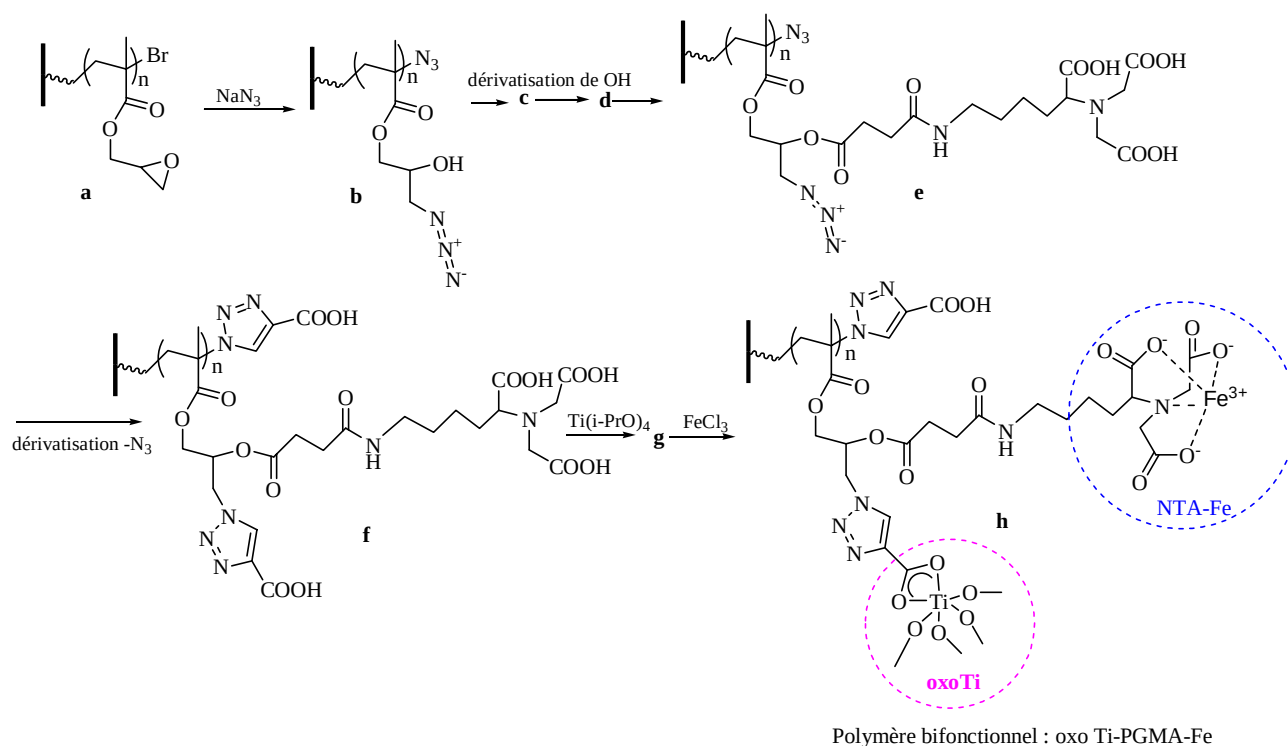


Figure I.29. Schéma de synthèse de polymères bifonctionnels en brosse.

I.6.4.d. Par adsorption de polymères chélatants sur des supports polymères ou des supports inorganiques

Divers polymères ligands de nature synthétique ou naturelle ont été utilisés pour encapsuler des particules, le plus souvent inorganiques à base de SiO_2 , Fe_3O_4 , Or... Les matériaux core-shell obtenus sont destinés pour des applications biomédicales ou environnementales notamment comme nanocapteurs de métaux ou de polluants organiques et pour la détection d'analytes, pathogènes, toxines, résidus de médicaments, vitamines et autres [85].

Les polymères naturels présentent l'intérêt d'être peu coûteux, disponibles et respectueux de l'environnement. Dans le domaine de la remédiation environnementale, Ils sont capables d'adsorber un certain nombre d'ions métalliques et de polluants organiques en raison de leur riche polyfonctionnalité de surface. Leur utilisation confère en plus aux particules une stabilité chimique et une biocompatibilité. Des exemples de polymères naturels utilisés comme revêtement sont le chitosane, l'alginate, la cellulose, le dextrane, la gélatine...

En ce qui concerne les polymères synthétiques utilisés, nous citerons le poly(acide acrylique), le poly(acide itaconique), le polyméthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le polyimidazole et le polytriazole.

A titre d'exemple, des perles à base de poly(diméthacrylate d'éthylène glycol-1-vinyl-triazole) ont été produites par polymérisation en suspension en présence de particules de Fe_3O_4 . Les nanocomposites obtenues présentent un caractère magnétique facilitant leur séparation par aimantation externe et d'importantes capacités d'adsorption de l'ordre de 284.3 mg/g pour Hg (II), 193.8 mg/g pour Pb (II), 151.5 mg/g Cu (II), 128.1 mg/g pour Cd (II) et 99.4 mg/g pour Zn (II) [86].

Le groupe de recherché de Caruso a décrit des capsules polymères sensibles au pH en utilisant la technique d'assemblage couche par couche (LBL) qui consiste à déposer par alternance des couches de polymères sur un noyau donné qui peut être par la suite sacrifié [87]. Les interactions misent en jeu étant de type électrostatique ou liaisons hydrogènes. Dans ce travail, l'assemblage LBL a été réalisé en exposant séquentiellement des particules de silice recouvertes de poly(éthylène imine) (PEI) à des solutions d'acide polyacrylique (PAA) comportant des fonctions azides (PAA-N_3) et de PAA comportant des fonctions alcynes (PAA-Alk) en présence de CuSO_4 et d'ascorbate de sodium (figure I.30).

Après centrifugation, les noyaux de silice sacrificiels ont été retirés avec du fluorure pour donner des capsules à épaisseur de paroi de 5 nm. Ces capsules sont destinées pour l'encapsulation de médicaments ou comme capteurs de matériaux.

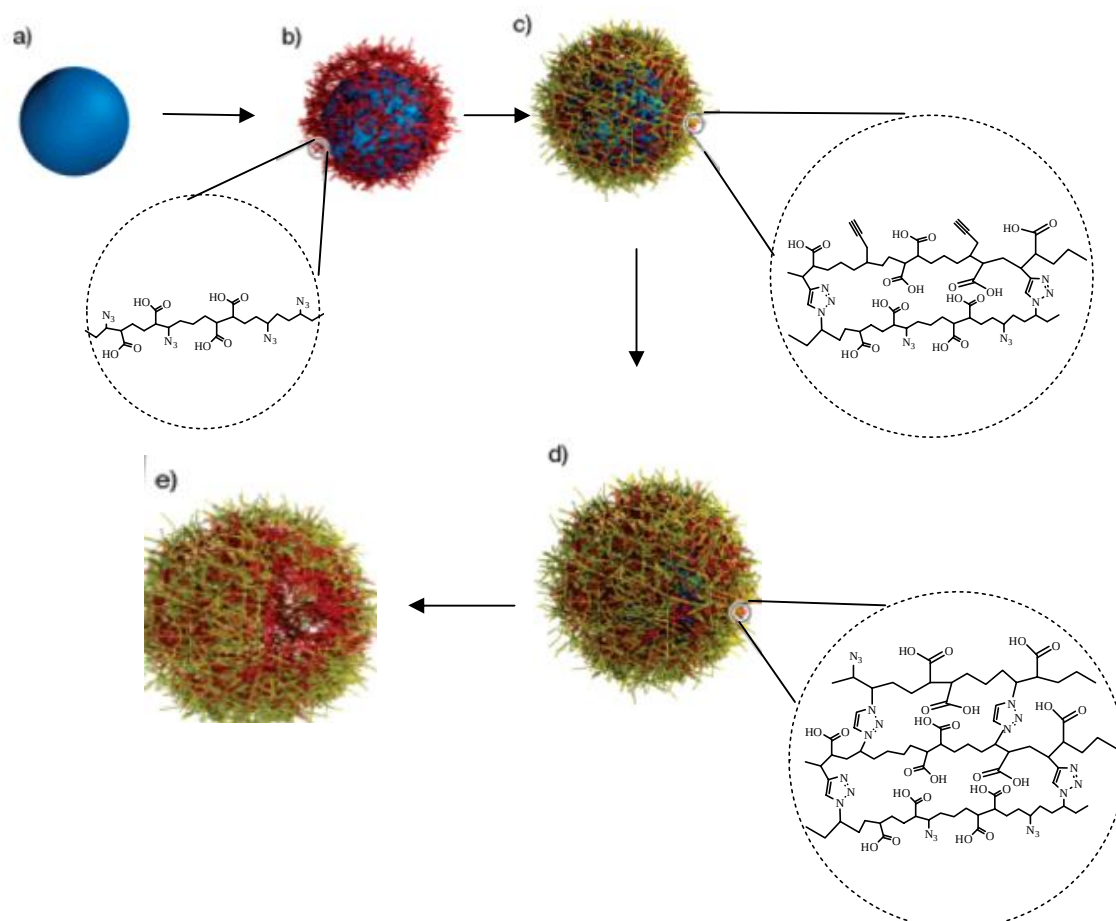


Figure I.30. Assemblage multicouche de PAA (PAA-N₃ / PAA-Alk) sur une particule colloïdale

- (a) Particule gabarit. (b) PAA-N₃ adsorbé électrostatiquement à la surface. (c) PAA-Alk «cliqué» sur la couche PAA-N₃. Les étapes b et c sont répétées jusqu'à ce que le nombre de couches souhaité soit atteint. (e) Retrait du noyau sacrificiel pour former des clicks capsules.

I.7. Conclusion

L'hétérocycle 1,2,3-triazole, connu depuis la fin du XIX^e siècle, est aujourd'hui un ligand hétérocyclique important en chimie et biologie. Peu d'études relatives à la coordination de cet hétérocycle ont été rapportées avant le début des années 2000 en raison de la disponibilité limitée de dérivés fonctionnels du triazole. Toutefois, avec l'avènement du concept de « click chemistry », cet hétérocyclique et ses complexes sont devenus désormais incontournables dans de nombreuses applications en optique, capteurs, biomédecine et catalyse.

En effet, la cycloaddition catalysée par le cuivre d'alcynes terminaux et d'azides organiques représente une voie extrêmement polyvalente pour la conception et la préparation de nouveaux systèmes de ligands et des complexes métalliques correspondants. L'avenir des applications organiques, inorganiques et organométalliques des composés à base de triazole est prometteur et ne montre aucun signe de ralentissement. Il serait intéressant par exemple d'exploiter le caractère hautement luminescent de certains dérivés triazoliques pour une utilisation en tant que dopants phosphorescents dans des dispositifs électroluminescents ou comme absorbeurs et sensibilisateurs dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants.

Références

- [1] A. W. Trochimczuk and B. N. Kolarz, "Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanyltiourea and dithiocarbamate groups," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 11, pp. 2359–2363, 2000.
- [2] H. Lahmar, S. Saïdi-Besbes, A. Elaissari, and A. Derdour, "Poly (1, 2, 3-triazole) latex particles: synthesis and chelating properties," *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 64–70, 2015.
- [3] D. Sanglard, K. Kuchler, F. Ischer, J. Pagani, M. Monod, and J. BILLE, "Mechanisms of Resistance to Azole Antifungal Agents in *Candida albicans* Isolates from AIDS Patients Involve Specific Multidrug Transporters," *Antimicrob. AGENTS Chemother.*, vol. 39, no. 11, pp. 2378–2386, 1995.
- [4] E.C. Constable and P.J. Steel, "N,N'-chelating biheteroaromatic ligands; a survey," *Coord. Chem.*, vol. 93, pp. 205–223, 1989.
- [5] B. Schulze and U. S. Schubert, "Beyond click chemistry-supramolecular interactions of 1, 2,3-triazoles," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 8, pp. 2522–2571, 2014.
- [6] K. Jug, S. Chiodo, P. Calaminici, A. Avramopoulos, and M. G. Papadopoulos, "Electronic and vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities of azoles: a comparative study of the structure- polarization relationship," *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 20, pp. 4172–4183, 2003.
- [7] V. J. Ram, A. Sethi, M. Nath, and R. Pratap, *The Chemistry of Heterocycles: Nomenclature and Chemistry of Three to Five Membered Heterocycles*. 2019.
- [8] A. Orgueira, D. Fokas, Y. Isome, P. C. Chan, and C. M. Baldino, "Cu (I) generated in situ from Cu (0) nanosize activated powder and amine hydrochloride salts," *Tetrahedron Lett.*, vol. 46, pp. 2911–2914, 2005.
- [9] R. Huisgen, "1,3-Dipolare Cycloadditionen Rückschau und Ausblick," *Angew. Chemie*, vol. 75, no. 13, pp. 604–637, 1963.

- [10] R. Huisgen, "Cycloadditions—definition, classification, and characterization," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 7, no. 5, pp. 321–328, 1968.
- [11] C. W. Tornøe and M. Meldal, "The Wave of the Future," in *Proceedings of 17th American peptide symposium*. Kluwer Academic Publishers, San Diego, 2001, pp. 263–264.
- [12] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, "Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 40, no. 11, pp. 2004–2021, 2001.
- [13] M. V. Gil, M. J. Arevalo, and O. Lopez, "Click chemistry-what's in a name? Triazole synthesis and beyond," *Synthesis (Stuttg.)*, vol. 11, pp. 1589–1620, 2007.
- [14] R. Alvarez, S. Velazquez, A. San-Felix, S. Aquaro, E.D. Clercq, C.F. Perno, A. Karlsson, J. Balzarini, M.J. Camarasa, "1, 2, 3-Triazole-[2, 5-Bis-O-(tert-butyl)dimethylsilyl]-. beta.-D-ribofuranosyl]-3'-spiro-5''-(4''-amino-1'', 2''-oxathiole 2'', 2''-dioxide)(TSAO) Analogs: Synthesis and Anti-HIV-1 Activity," *J. Med. Chem.*, vol. 37, no. 24, pp. 4185–4194, 1994.
- [15] L. V Lee, M. L. Mitchell, S.-J. Huang, V. V Fokin, K. B. Sharpless, and C.-H. Wong, "A potent and highly selective inhibitor of human α -1, 3-fucosyltransferase via click chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 32, pp. 9588–9589, 2003.
- [16] U. Mansfeld, C. Pietsch, R. Hoogenboom, C. R. Becer, and U. S. Schubert, "Clickable initiators, monomers and polymers in controlled radical polymerizations-a prospective combination in polymer science," *Polym. Chem.*, vol. 1, no. 10, pp. 1560–1598, 2010.
- [17] H. C. Kolb and K. B. Sharpless, "The growing impact of click chemistry on drug discovery," *Drug Discov. Today*, vol. 8, no. 24, pp. 1128–1137, 2003.
- [18] C. Ventura, P. Thornton, S. Giordani, and A. Heise, "Synthesis and photochemical properties of spiropyran graft and star polymers obtained by 'click' chemistry," *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 21, pp. 6318–6324, 2014.
- [19] L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H.Y. Sun, I.D. Williams, K. B. Sharpless, V.V. Fokin, G. Jia, "Ruthenium-catalyzed cycloaddition of alkynes and organic azides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 46, pp. 15998–15999, 2005.
- [20] L. Liang and D. Astruc, "The copper (I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC)'click' reaction and its applications. An overview," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 255, no. 23, pp. 2933–2945, 2011.
- [21] B. C. Boren, S. Narayan, L.K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V.V. Fokin, "Ruthenium-catalyzed azide- alkyne cycloaddition: Scope and mechanism," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 28, pp. 8923–8930, 2008.
- [22] K. Sakai, N. Hida, and K. Kondo, "Reactions of α -polyhalo ketone tosylhydrazones with sulfide ion and primary amines. Cyclization to 1, 2, 3-thiadiazoles and 1, 2, 3-triazoles," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 59, no. 1, pp. 179–183, 1986.
- [23] C. M. P. Pereira, H. A. Stefani, K. P. Guzen, and A. T. G. Orfao, "Improved synthesis of benzotriazoles and 1-acylbenzotriazoles by ultrasound irradiation," *Lett. Org. Chem.*, vol. 4, pp. 43–46, 2007.
- [24] R. K. Kumar, M. A. Ali, and T. Punniyamurthy, "Pd-Catalyzed C–H Activation/C–N Bond Formation: A New Route to 1-Aryl-1 H-benzotriazoles," *Org. Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 2102–2105, 2011.
- [25] E. M. Kamel, R. A. Ahmad, and O. S. Moustafa, "A Convenient and Efficient Conversion of 4-Aminobenzophenone into Some New 1, 2, 3-Triazole and Benzothiazole Derivatives," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 52, pp. 149–153, 2005.
- [26] Z. Chen, Q. Yan, Z. Liu, Y. Xu, and Y. Zhang, "Copper-Mediated Synthesis of 1, 2,3-Triazoles from N-Tosylhydrazones and Anilines," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 50, pp. 13324–13328, 2013.

- [27] Z. Chen, Q. Yan, Z. Liu, and Y. Zhang, "Metal-Free C- N and N-N Bond Formation: Synthesis of 1, 2, 3-Triazoles from Ketones, N-Tosylhydrazines, and Amines in One Pot," *Chem. Eur. J.*, vol. 20, no. 52, pp. 17635–17639, 2014.
- [28] B. G. De Geest, W. Van Camp, F. E. Du Prez, S. C. De Smedt, J. Demeester, and W. E. Hennink, "Degradable multilayer films and hollow capsules via a 'click' strategy," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, no. 12–13, pp. 1111–1118, 2008.
- [29] W. Xi, T. F. Scott, C. J. Kloxin, and C. N. Bowman, "Click Chemistry in Materials Science," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 18, pp. 2572–2590, 2014.
- [30] S. Wacharasindhu, S. Bardhan, Z.-K. Wan, K. Tabei, and T. S. Mansour, "Oxidative palladium catalysis in S_NAr reactions leading to heteroaryl ethers from pyridotriazol-1-yloxy heterocycles with aryl boronic acids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 12, pp. 4174–4175, 2009.
- [31] W. Q. Fan, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry II; Katritzky, AR, Rees, CW, Scriven, EFV, Eds," *Pergamon Press New York, NY, USA*, vol. 4, pp. 1–126, 1996.
- [32] A. C. Fahrenbach and J. F. Stoddart, "Reactions under the click chemistry philosophy employed in supramolecular and mechanostereochemical systems," *Chem. Asian J.*, vol. 6, no. 10, pp. 2660–2669, 2011.
- [33] C. Spiteri and J. E. Moses, "Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition: Regioselective Synthesis of 1,4, 5-Trisubstituted 1, 2, 3-Triazoles," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 122, no. 1, pp. 31–33, 2010.
- [34] J. R. Davis, *Corrosion: Understanding the basics*. Asm International, 2000.
- [35] D. E. Arthur, A. Jonathan, P. O. Ameh, and C. Anya, "A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys," *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–9, 2013.
- [36] L. Malki Alaoui, B. Hammouti, A. Bellaouchou, A. Benbachir, A. Guenbour, and S. Kertit, "Corrosion inhibition and adsorption properties of 3-amino-1, 2, 3-triazole on mild steel in H₃PO₄," *Pharm. Chem*, vol. 3, pp. 353–360, 2011.
- [37] M. M. Antonijevic and M. B. Petrovic, "Copper corrosion inhibitors. A review," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 3, no. 1, pp. 1–28, 2008.
- [38] N. D. Hobbins and R. F. Roberts, "Copper corrosion inhibitor." U.S. Patent 4,395,294, 1983.
- [39] K. K. Schwartz and M. T. Kocsik, "Corrosion resistant metallic fillers and compositions containing same." U.S. Patent 5,270,364, 14-Dec-1993.
- [40] S. Rana, S. Y. Lee, and J. W. Cho, "Synthesis and characterization of biocompatible poly (ethylene glycol)-functionalized polyurethane using click chemistry," *Polym. Bull.*, vol. 64, no. 4, pp. 401–411, 2010.
- [41] S. G. Agalave, S. R. Maujan, and V. S. Pore, "Click chemistry: 1, 2, 3-triazoles as pharmacophores," *Chem. Asian J.*, vol. 6, no. 10, pp. 2696–2718, 2011.
- [42] H. Cheng, J. Wan, Meng-I. Lin, Y. Liu, X. Lu, J. Liu, Y. Xu, J. Chen, Z. C. Tu, Yih-S. E. Cheng, "Design, synthesis, and in vitro biological evaluation of 1 H-1, 2,3-triazole-4-carboxamide derivatives as new anti-influenza A agents targeting virus nucleoprotein," *J. Med. Chem.*, vol. 55, no. 5, pp. 2144–2153, 2012.
- [43] A. Tam, U. Arnold, M. B. Soellner, and R. T. Raines, "Protein prosthesis: 1, 5-disubstituted [1, 2, 3] triazoles as cis-peptide bond surrogates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 42, pp. 12670–12671, 2007.
- [44] V. Bakulev, W. Dehaen, and T. Beryozkina, "Thermal Rearrangements and Transformations of 1, 2, 3-Triazoles," *Heterocycl Chem*, vol. 40, pp. 1–50, 2015.
- [45] E.-R. Kenawy, S. D. Worley, and R. Broughton, "The chemistry and applications of antimicrobial polymers: a state-of-the-art review," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 5, pp. 1359–1384, 2007.

- [46] S. Kantheti, R. Narayan, and K. Raju, "Development of moisture cure polyurethane-urea coatings using 1, 2, 3-triazole core hyperbranched polyesters," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 10, no. 5, pp. 609–619, 2013.
- [47] D. Huang, P. Zhao, and D. Astruc, "Catalysis by 1, 2, 3-triazole-and related transition-metal complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 272, pp. 145–165, 2014.
- [48] Q. Yan, L. Zheng, M. Li, and Y. Chen, "N, S-chelating triazole-thioether ligand for highly efficient palladium-catalyzed Suzuki reaction," *J. Catal.*, vol. 376, pp. 101–105, 2019.
- [49] R. Bera, M. Ansari, S. Mondal, and N. Das, "Selective CO₂ capture and versatile dye adsorption using a microporous polymer with triptycene and 1, 2, 3-triazole motifs," *Eur. Polym. J.*, vol. 99, pp. 259–267, 2018.
- [50] X.-X. Wang, Z.-X. Li, B. Yu, K. Van Hecke, and G.-H. Cui, "Synthesis and characterizations of a bis (triazole)-based 3D crystalline copper(II)MOF with high adsorption capacity for congo red dye," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 54, pp. 9–11, 2015.
- [51] R. El-Sharkawy and H. A. El-Ghamry, "Multi-walled carbon nanotubes decorated with Cu (II)triazole Schiff base complex for adsorptive removal of synthetic dyes," *J. Mol. Liq.*, vol. 282, pp. 515–526, 2019.
- [52] Z. Mokadem, S. Mekki, S. Saïdi-Besbes, G. Agusti, A. Elaissari, and A. Derdour, "Triazole containing magnetic core-silica shell nanoparticles for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ removal," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 1039–1051, 2017.
- [53] S. Mukherjee, M. Das, A. Manna, R. Krishna, and S. Das, "Newly designed 1, 2, 3-triazole functionalized covalent triazine frameworks with exceptionally high uptake capacity for both CO₂ and H₂," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 3, pp. 1055–1068, 2019.
- [54] P. I. P. Elliott, "Organometallic complexes with 1, 2,3-triazole-derived ligands," *Organomet. Chem.*, vol. 39, pp. 1–25, 2014.
- [55] J. D. Crowley and P. H. Bandeen, "A multicomponent CuAAC 'click' approach to a library of hybrid polydentate 2-pyridyl-1, 2,3-triazole ligands: new building blocks for the generation of metallosupramolecular architectures," *Dalt. Trans.*, vol. 39, no. 2, pp. 612–623, 2010.
- [56] E. P. McCarney, C. S. Hawes, S. Blasco, and T. Gunnlaugsson, "Synthesis and structural studies of 1,4-di (2-pyridyl)-1, 2, 3-triazole dpt and its transition metal complexes; a versatile and subtly unsymmetric ligand," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 25, pp. 10209–10221, 2016.
- [57] L. Li, J. Y. Zou, Z. Gu, S.-Y. You, Y.-H. Chen, J. Xia, J. Z. Cui, "Two cobalt complexes derived from 1H-1, 2, 3-triazole-4, 5-dicarboxylic acid: Syntheses, structures and magnetic properties," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 65, pp. 59–62, 2016.
- [58] R. A. S. Vasdev, D. Preston, and J. D. Crowley, "Functional metallosupramolecular architectures using 1,2,3-triazole ligands: it's as easy as 1, 2,3 'click,'" *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 8, pp. 2402–2414, 2017.
- [59] B. M. J. M. Suijkerbuijk, B.N.H. Aerts, H.P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. K. Gebbink, "Click' 1, 2, 3-triazoles as tunable ligands for late transition metal complexes," *Dalt. Trans.*, no. 13, pp. 1273–1276, 2007.
- [60] B. S. Uppal, R. K. Booth, N. Ali, C. Lockwood, C. R. Rice, and P. I. P. Elliott, "Synthesis and characterisation of luminescent rhenium tricarbonyl complexes with axially coordinated 1,2, 3-triazole ligands," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 29, pp. 7610–7616, 2011.
- [61] J. D. Crowley and D. A. McMorran, "'Click-Triazole' Coordination Chemistry: Exploiting 1, 4-Disubstituted-1, 2, 3-Triazoles as Ligands," in *Click Triazoles*,

- Springer, 2012, pp. 31–83.
- [62] M. Ostermeier, M.-A. Berlin, R.M. Meudtner, S. Demeshko, F. Meyer, C. Limberg, S. Hecht, “Complexes of click-derived bistriazolylpyridines: remarkable electronic influence of remote substituents on thermodynamic stability as well as electronic and magnetic properties,” *Chem. Eur. J.*, vol. 16, no. 33, pp. 10202–10213, 2010.
- [63] K. J. Kilpin, E.L. Gavey, C. J. Mcadam, C.B. Anderson, J. S. Lind, C.C. Keep, C. K. Gordon, J.D. Crowley, “Palladium (II) Complexes of Readily Functionalized Bidentate 2-Pyridyl-1 , 2 , 3-triazole ‘ Click ’ Ligands : A Synthetic , Structural , Spectroscopic , and Computational Study,” *Inorg.chem*, vol. 50, pp. 6334–6346, 2011.
- [64] S.Sinn, B.Schulze, C.Friebe, G.D.Brown, M.Jager, J.Kubel, D. Benjamin, P.C.Berlinguette, S.U. Schubert , “A Heteroleptic Bis(tridentate) Ruthenium(II) Platform Featuring an Anionic 1,2,3-Triazolate-Based Ligand for Application in the Dye- Sensitized Solar Cell,” *Inorg.Chem*, vol. 53, pp. 1637–1645, 2014.
- [65] E. Hrishikesan, C. Saravanan, and P. Kannan, “Bis-triazole-appended azobenzene chromophore for selective sensing of copper (II) ion,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 13, pp. 8225–8229, 2011.
- [66] B. Sen, S. K. Sheet, S. K. Patra, D. Koner, N. Saha, and S. Khatua, “Highly Selective Detection of Hypochlorous Acid by a Bis-heteroleptic Ru (II) Complex of Pyridyl-1, 2, 3-triazole Ligand via C (sp²)-H Hydroxylation,” *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 15, pp. 9982–9991, 2019.
- [67] J. E. M. Lewis, R. J. Bordoli, M. Denis, C. J. Fletcher, M. Galli, E.A. Neal, E.M. Rochette, S.M. Goldup, “High yielding synthesis of 2,2’-bipyridine macrocycles, versatile intermediates in the synthesis of rotaxanes,” *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 5, pp. 3154–3161, 2016.
- [68] F. Tian, M. J. Roman, E. A. Decker, and J. M. Goddard, “Biomimetic design of chelating interfaces,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 1, p. 41231, 2015.
- [69] A. D. Pomogailo, “Metal-polymer nanocomposites with controlled molecular architecture,” *Russ Chem J*, vol. 46, pp. 64–73, 2002.
- [70] K. Takemoto, R. M. Ottenbrite, and M. Kamachi, *Functional monomers and polymers*. CRC Press, 1997.
- [71] F. H. Allen, “The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 380–388, 2002.
- [72] Y.-S. Cho, C. H. Shin, and S. Han, “Dispersion polymerization of polystyrene particles using alcohol as reaction medium,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 46, 2016.
- [73] A. Elaissari, *Colloidal polymers: synthesis and characterization*, vol. 115. CRC press, 2003.
- [74] C. A. Bell, S. V Smith, M. R. Whittaker, A. K. Whittaker, L. R. Gahan, and M. J. Monteiro, “Surface-Functionalized Polymer Nanoparticles for Selective Sequestering of Heavy Metals,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 582–586, 2006.
- [75] B. Happ, C. Friebe, A. Winter, M. D. Hager, and U. S. Schubert, “Click chemistry meets polymerization: Controlled incorporation of an easily accessible ruthenium (II) complex into a PMMA backbone via RAFT copolymerization,” *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 12, pp. 3433–3441, 2009.
- [76] W.-Y. Lai, J.W. Levell, A.C. Jackson, S.-C. Lo, P.V. Bernhardt, I.D.W. Samuel, P.L. Burn, “A phosphorescent poly (dendrimer) containing iridium (III) complexes: synthesis and light-emitting properties,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 17, pp. 6986–6994, 2010.
- [77] T. Yamamoto, “Synthesis of π -conjugated polymers by organometallic polycondensation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 83, no. 5, pp. 431–455, 2010.

- [78] H. Chen, J. Zeng, F. Deng, X. Luo, Z. Lei, and H. Li, "Synthesis and photophysical properties of porphyrin-containing polymers," *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 6, p. 9880, 2012.
- [79] A. Ouerghui, H. Elamari, M. Dardouri, S. Ncib, F. Meganem, and C. Girard, "Chemical modifications of poly (vinyl chloride) to poly (vinyl azide) and ' clicked ' triazole bearing groups for application in metal cation extraction," *React. Funct. Polym.*, vol. 100, pp. 191–197, 2016.
- [80] G. Izzet, J. Zeitouny, H. Akdas-Killig, Y. Frapart, S. Ménage, B. Douziech, I. Jabin, Y. Le Mest, O. Reinaud, "Dioxygen activation at a mononuclear Cu (I) center embedded in the calix [6] arene-tren core," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 29, pp. 9514–9523, 2008.
- [81] D. C. Lacy, Y. J. Park, J. W. Ziller, J. Yano, and A. S. Borovik, "Assembly and properties of heterobimetallic CoII/III/CaII complexes with aquo and hydroxo ligands," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 42, pp. 17526–17535, 2012.
- [82] R. L. Shook and A. S. Borovik, "Role of the secondary coordination sphere in metal-mediated dioxygen activation," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 8, pp. 3646–3660, 2010.
- [83] W.-H. Wang, J.-L. Dong, G. L. Baker, and M. L. Bruening, "Bifunctional polymer brushes for low-bias enrichment of mono-and multi-phosphorylated peptides prior to mass spectrometry analysis," *Analyst*, vol. 136, no. 18, pp. 3595–3598, 2011.
- [84] S. Rathgeber, T. Pakula, A. Wilk, K. Matyjaszewski, and K. L. Beers, "On the shape of bottle-brush macromolecules: Systematic variation of architectural parameters," *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 12, pp. 124901–124904, 2005.
- [85] S. Thatai, P. Khurana, J. Boken, S. Prasad, and D. Kumar, "Nanoparticles and core-shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review," *Microchem. J.*, vol. 116, pp. 62–76, 2014.
- [86] L. Uzun, A. Kara, B. Osman, E. Yılmaz, N. Beşirli, and A. Denizli, "Removal of heavy-metal ions by magnetic beads containing triazole chelating groups," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, no. 4, pp. 2246–2253, 2009.
- [87] G. K. Such, E. Tjipto, A. Postma, A. P. R. Johnston, and F. Caruso, "Ultrathin, responsive polymer click capsules," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 6, pp. 1706–1710, 2007.

Chapitre II

Synthèse des monomères chélatants

II.1. Introduction

La demande croissante de nouveaux matériaux polymères ligands à haute stabilité thermique et chimique et ayant des propriétés et activités spécifiques améliorées a stimulé la recherche dans de nombreux domaines de la chimie des polymères. Dans ce contexte, les ligands polymères N-hétérocycliques émergent comme une nouvelle classe de ligands auxiliaires polyvalents en chimie organométallique, et sont souvent considérés comme une alternative efficace aux ligands phosphines largement utilisés.

À ce jour, le synthon pyridyle reste l'un des motifs donneurs le plus incorporé dans les ligands chélatants pour la formation de complexes. Toutefois, les ligands à base de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués suscitent de plus en plus d'intérêt notamment pour des applications dans le domaine énergétique. Leur formation par cycloaddition alcyne / azoture catalysée par le cuivre (I) (CuAAC) dans des conditions douces et avec une large gamme de substrats a été à l'origine d'un nombre très important de travaux de recherche en chimie de coordination [1],[2].

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à synthétiser de nouveaux monomères portant une ou deux unités 1,2,3-triazoliques 1,4-disubstituées en vue de les utiliser pour la préparation des polymères correspondants. Nous avons introduit comme substituants des chaînes di ou triéthylène glycol monométhyl éthers connues pour leur affinité pour les cations métalliques. La combinaison de ces deux entités structurales au sein de la même molécule devrait exacerber le pouvoir chélatant des ligands finaux.

Il est important de mentionner que très peu de monomères comportant cet hétérocycle sont décrits dans la littérature [3]. La voie principale pour accéder aux polytriazoles reste la post-fonctionnalisation de polymères comportant des groupements actifs. Ce procédé ne permet généralement pas de maîtriser complètement le taux de fonctionnalisation d'où l'importance du design de nouveaux monomères triazoliques.

Différentes structures seront ainsi envisagées dans ce qui suit :

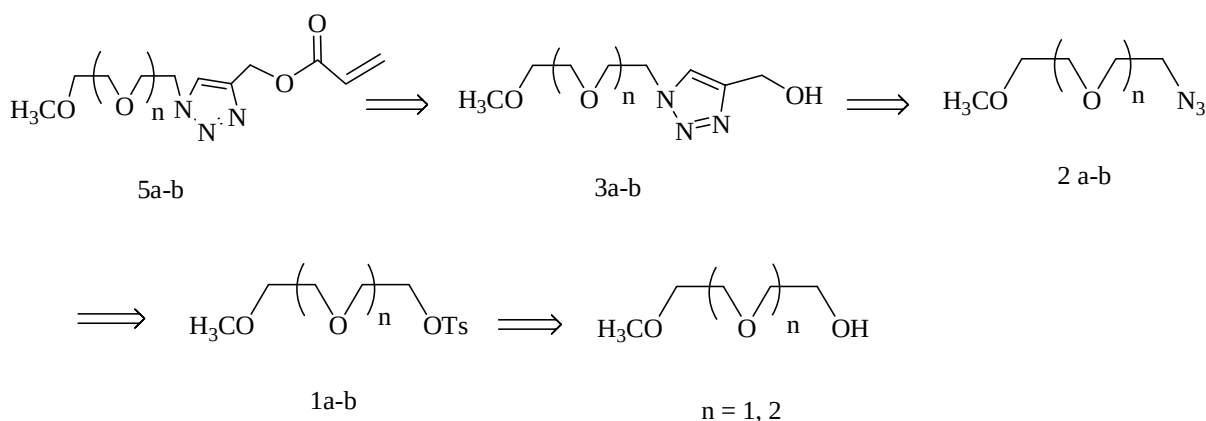
- Monomères acryliques à une unité 1,2,3-triazole.
- Monomère acrylamide à une unité 1,2,3-triazole.
- Monomères acryliques bis-triazoliques.

Nous avons par ailleurs, aussi préparé des analogues non hétérocycliques analogues à ces dérivés.

II.2. Synthèse des monomères ligands

II.2.1. Synthèse des monomères acryliques à une unité 1,2,3-triazole (5a-b)

Nous avons préparé des monomères acryliques portant un cycle 1,2,3-triazole substitué en position N1 par une chaîne méthyléther diéthylène glycol ou méthyléther triéthylène glycol. Pour cela, nous avons utilisé une stratégie de synthèse simple en 4 étapes selon le schéma rétro-synthétique suivant [4]:



II.2.1.1. Synthèse des intermédiaires réactionnels

a) Synthèse des dérivés O-tosyl-(éthylène glycol) méthyl éther (1a-b)

La synthèse des dérivés tosylés (1a-b) a été réalisée en faisant réagir dans un premier temps, le diéthylène glycol méthyl éther ou le triéthylène glycol méthyl éther avec une solution de soude dans un mélange de solvants (tétrahydrofurane (THF)/eau distillée) afin de former les sels de sodium correspondants. L'addition ultérieure de chlorure de p-toluène sulfonyle (TsCl) à 0°C conduit aux produits tosylés (**1a-b**) sous forme d'huiles visqueuses avec de bons rendements. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

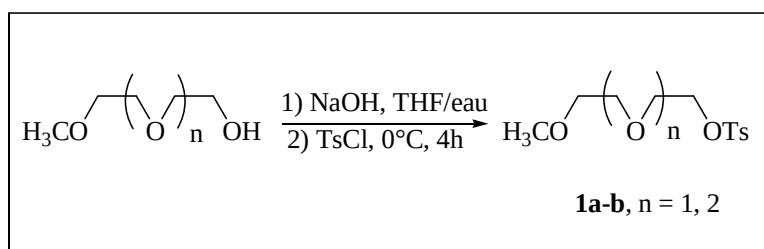


Schéma II.1. Synthèse des dérivés O-tosyl-(éthylèneglycol) méthyl éther (1a-b).

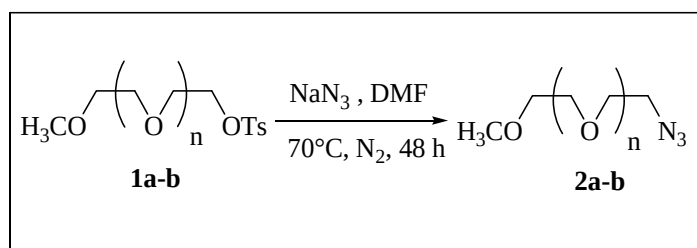
Tableau II.1. Résultats de synthèse des dérivés (1a-b).

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	1a	90	274.30	Huile visqueuse jaune
2	1b	94	318.39	Huile visqueuse jaune

b. Synthèse des dérivés azido-(éthylène glycol) méthyl éther (2a-b)

Les composés O-tosyl-(éthylène glycol) méthyl éther (**1a-b**) précédemment préparés ont été converti en leurs homologues azotures par réaction avec l'azoture de sodium (NaN_3) dans un reflux de diméthylformamide (DMF) pendant deux jours. Une simple extraction de la phase organique suivi de lavage avec l'eau distillée a permis d'accéder aux produits (**2a-b**) souhaités avec de très bons rendements (tableau II.2).

La spectroscopie IR de ces produits montre clairement la formation de la fonction azide à travers la bande de vibrations typique à 2150 cm^{-1} .

**Schéma II.2.** Synthèse des azido-(éthylène glycol) méthyl éthers (2a-b).**Tableau II.2.** Résultats de synthèse des composés 2a-b.

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	2a	94	145.16	Liquide orange
2	2b	90	189.11	Liquide orange

c. Synthèse des dérivés triazoles (3a-b)

Les composés [1,2,3]-triazoles (**3a-b**) ont été obtenus par une réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 entre le propargyl alcool et les azides précédemment synthétisés (**2a-b**).

La réaction a été conduite dans les conditions de « click chemistry » par catalyse avec l'iodure de cuivre (CuI) en présence de quelques gouttes de triéthylamine (NEt₃) dans un mélange eau/éthanol à 70°C pendant 48 heures.

Dans ces conditions, seuls les régioisomères 1,4 sont obtenus avec d'excellents rendements. La spectroscopie RMN-¹H montre en effet la présence d'un seul singulet relatif au proton H5 du cycle triazolique à 7.72-7.78 ppm. Dans le cas où le régioisomère 1,5 s'était formé, le signal du H-4 serait apparu à plus faible fréquence [5]. Les spectres des produits obtenus comportent par ailleurs les signaux de la chaîne PEG entre 3.27-4.50 ppm, le singulet du groupement méthylène (CH₂OH) à 4.66-4.72 ppm. L'analyse RMN ¹³C a aussi confirmé la structure des produits avec la présence d'un signal unique du C5 triazole à 142-147 ppm.

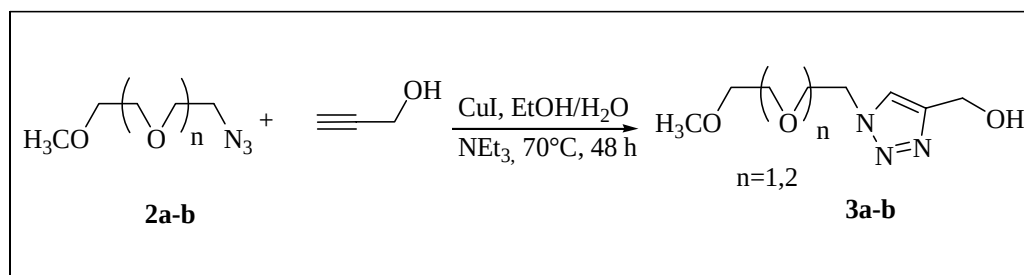


Schéma II.3. Synthèse des (éthylèneglycol) méthyl éthers-1H-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthanol (3a-b).

Tableau II.3. Résultats de synthèse des composés 3a-b.

N	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	3a	95	201.22	Huile orange
2	3b	89	245.17	Huile orange

II.2.1.2. Synthèse des monomères acryliques (5a-b)

Nous avons préparé au préalable le chlorure d'acryloyle (**4**) par réaction de l'acide acrylique avec le chlorure de thionyle, sous atmosphère d'azote, à 80 °C pendant 5 heures. La réaction est quantitative et le produit est obtenu pur après évaporation de l'excès de chlorure de thionyle au rotavapeur.

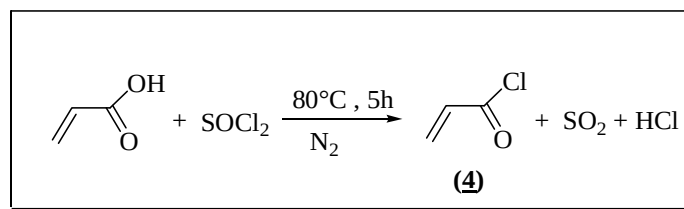


Schéma II.4. Synthèse du chlorure d'acryloyle (4).

La condensation des dérivés triazoliques (3a-b) précédemment synthétisés avec le chlorure d'acryloyle (4) a été réalisée par la suite sous atmosphère d'azote en présence de triéthylamine (NEt_3) dans le dichlorométhane anhydre fraîchement distillé à 40 °C pendant 48 heures. La purification du mélange réactionnel par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de dichlorométhane/acétate d'éthyle a conduit aux dérivés (5a-b) attendus.

La structure de ces composés a été confirmée par RMN du proton notamment par la présence des signaux liés à la fonction acrylique entre 5.81-6.40 ppm sous forme de 3 doublés dédoublés, du H5 du cycle triazole à 7.79-7.83 ppm et la chaîne diéthylène ou triéthylène glycol dont les signaux des protons correspondants s'étalent entre 3.30 et 4.50 ppm. En RMN ^{13}C , les signaux de la fonction acrylique apparaissent vers 128.0 et 131.4 ppm ($\text{C}=\text{C}$) et celui de la fonction carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) vers 165.8 ppm.

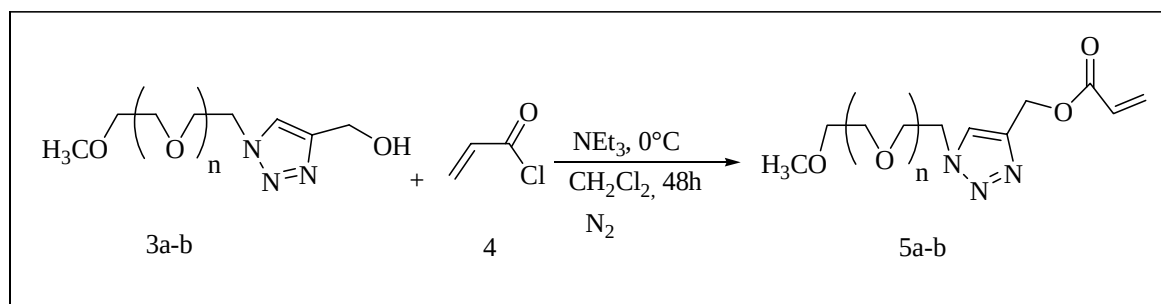


Schéma II.5. Synthèse des dérivés acryliques (5a-b).

Tableau II.4. Résultats de synthèse des monomères acryliques 5a-b.

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	5a	60	255.27	Huile jaune
2	5b	62	299.15	Huile jaune

II.2.2. Synthèse du monomère acrylamide à unité 1.2.3-triazole

Nous avons souhaité préparer les analogues aux dérivés acryliques (**5a-b**) en remplaçant la fonction ester par une fonction amide permettant d'accéder à des monomères potentiellement thermo et pH-sensibles. Le même schéma synthétique décrit précédemment pour accéder aux monomères acryliques (**5a-b**) a été réutilisé afin de préparer le nouveau monomère à fonction polymérisable acrylamide (**6**), en utilisant cette fois-ci la propargyl amine pour conduire la réaction de cycloaddition dipolaire 1,3.

Comme souligné auparavant pour les analogues acryliques, seul l'isomère 1,4 a été obtenu avec un rendement de 60%.

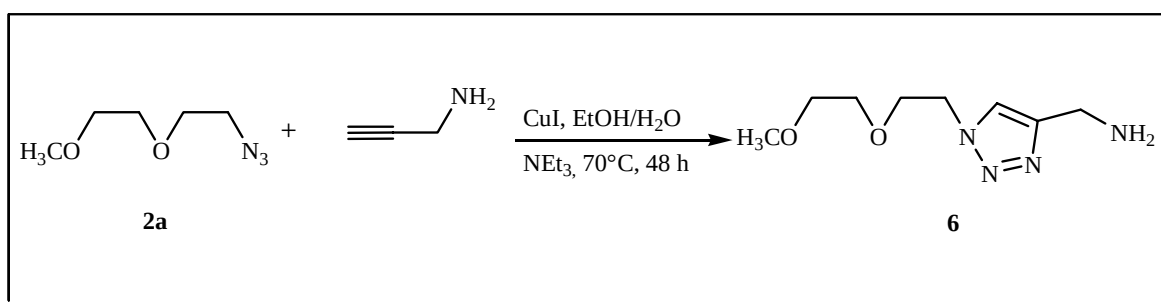


Schéma II.6. Synthèse de l' (éthylèneglycol) méthyl éther-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthylamine (**6**).

La réaction de l'amine (**6**) avec le chlorure d'acryloyle (**4**) selon le schéma réactionnel suivant, n'a toutefois pas permis de conduire à l'acrylamide souhaité.

Nous avons isolé un produit dont le spectre RMN-¹H ne présente aucun signal lié à la fonction acrylique. Une addition de type Michael entre la fonction amine et la fonction acrylique [6] serait à l'origine de la formation de ce produit.

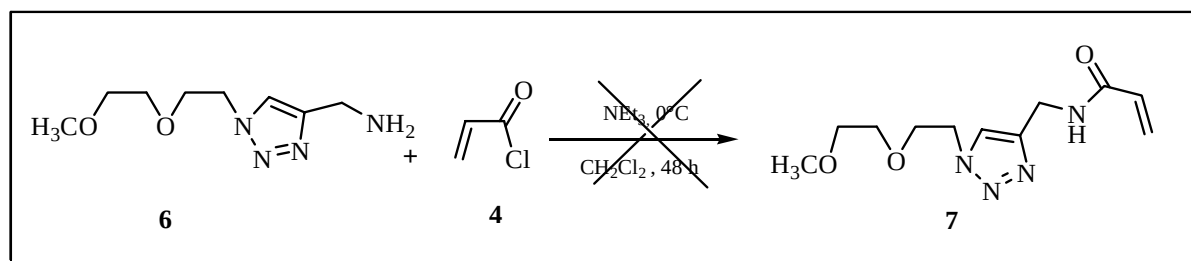


Schéma II.7. Méthode 1 de synthèse du monomère acrylamide (**7**).

Nous avons ainsi, adopté un autre procédé de synthèse qui consiste à protéger au préalable la fonction amine et préparer dans un premier temps, le synthon *N*-propargyl acrylamide qui

sera utilisé dans un second temps, pour conduire la réaction de cycloaddition dipolaire avec l'azoture de diéthylène glycol selon le schéma II.8 suivant.

La *N*-propargylacrylamide a été obtenue par réaction de la propargylamine avec le chlorure d'acryloyle (**4**) en présence de triéthylamine (NEt₃) dans le dichlorométhane sec à 0°C suivi d'agitation à température ambiante pendant 12 heures. La purification du résidu réactionnel par chromatographie sur gel de silice a conduit à la *N*-propargylacrylamide sous forme d'huile orange avec un rendement de 61%.

L'étape suivante, a consisté à faire réagir l'alcyne avec le 1-(2-méthoxy éthoxy)-2-azidoéthane (**2a**) selon un protocole de click chemistry. Deux conditions ont été testées : en présence de CuI ou de sulfate de cuivre (CuSO₄, 5H₂O) et d'ascorbate de sodium dans un milieu éthanolique à température ambiante ou 60°C pendant 24-48 heures. Le monomère a été obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice (éluant CH₂Cl₂/AcOEt : 8/2) sous forme d'huile jaune avec un rendement de 86% et 27%, respectivement.

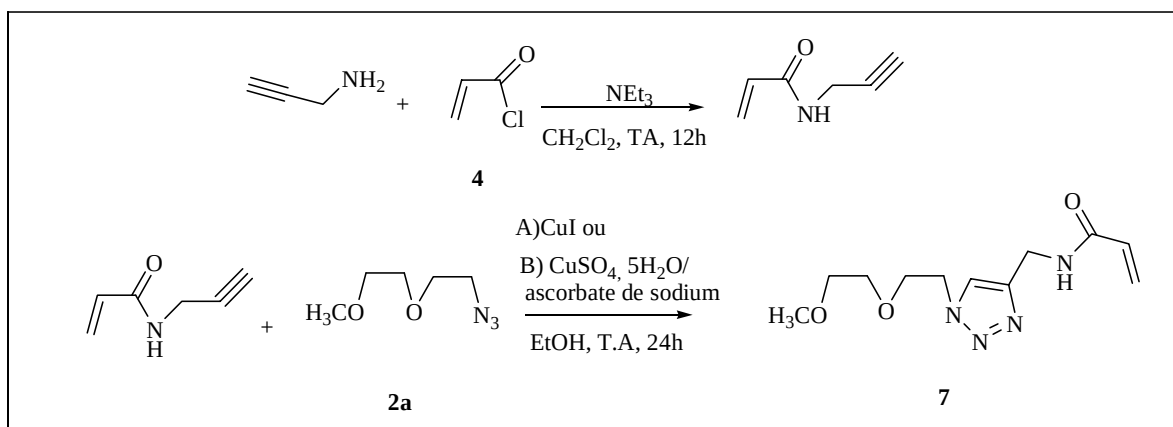


Schéma II.8. Schéma de synthèse du *N*-((1-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthyl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl)acrylamide (**7**).

II.2.3. Monomères acryliques bis-triazoliques

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à synthétiser trois types de monomères portant cette fois-ci deux entités hétérocycliques 1,2,3-triazole. Le but étant d'exacerber les éventuelles interactions avec l'environnement extérieur et notamment avec les ions métalliques. Trois géométries ont été envisagées : linéaire, semi-fermée et cyclique.

II.2.3.a. Synthèse du monomère diméthacrylique (**11**)

Ce monomère à deux fonctions polymérisables est destiné à être utilisé comme agent réticulant avec d'autres monomères de base comme le styrène, l'acrylate de méthyle... Sa synthèse a été réalisée en 4 étapes à partir du tétra(éthylène glycol)) selon le schéma réactionnel décrit ci-dessous.

Dans un premier temps, les deux fonctions alcools du tétra(éthylène glycol) ont été converties en dérivés di-tosylés avec un rendement de 82%. Le but étant de favoriser la réaction de substitution nucléophile ultérieure avec les groupements azides. Le composé (**9**) a été ainsi obtenu sous forme d'huile orange avec un rendement de 95%. La réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 de ce composé avec l'alcool propargylique catalysée par les ions Cu(I) a permis d'accéder par la suite, au dérivé bis-triazolique (**10**). De la même manière que précédemment, seul le régioisomère 1,4 a été obtenu avec un rendement de 90%.

La fonction polymérisable méthacrylique a été introduite dans l'étape finale par condensation du diol (**10**) avec le chlorure de méthacryloyle en présence de triéthylamine. Le produit a été obtenu pur avec un rendement de 50% après purification par chromatographie sur colonne en utilisant comme éluant, un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau II.5.

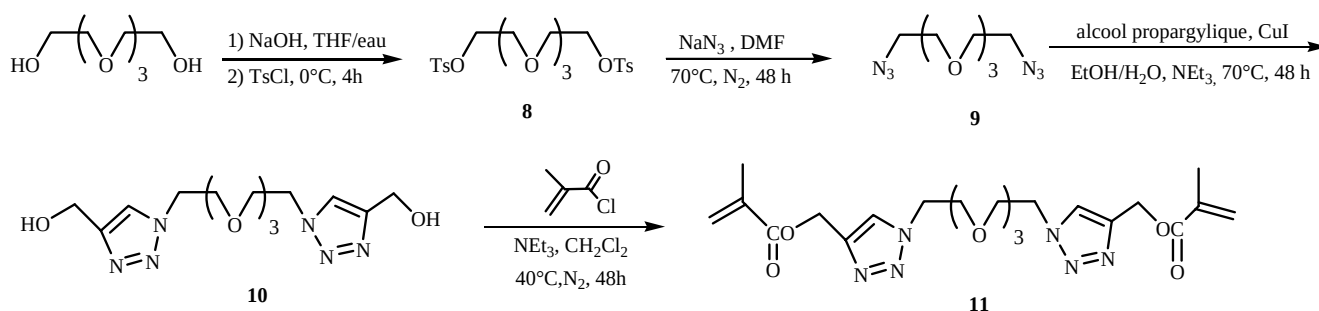


Schéma II.9. Stratégie de synthèse du composé diacrylique (**11**).

Tableau II.5. Résultats de synthèse du monomère (**11**).

Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
8	82	502.60	Huile visqueuse jaune
9	95	244.25	Liquide orange
10	90	356.38	Huile orange
11	50	448.21	Huile jaune

II.2.3.b. Synthèse des monomères méthacryliques bis-triazoliques (14a-b)

Cette nouvelle série de monomères a structure semi-fermée a été élaborée dans le but de créer une pseudo-cage de complexation permettant une meilleure interaction entre les sites chélatants et les cations métalliques notamment à travers les atomes d'azotes des cycles triazoles et les atomes d'oxygènes des deux bras PEG.

La synthèse de ces molécules a été réalisée à partir des intermédiaires (**3a-b**) décrits précédemment. Dans un premier temps, les sels de potassium de ces composés sont préparés en milieu méthanolique. Ils sont purifiés par trituration dans l'éther éthylique.

Ils sont par la suite, dissous dans l'eau à 50°C avant d'ajouter l'épichlorohydrine goutte à goutte. Après 24 heures de réaction, les alcools (**13a-b**) ont été isolés du milieu réactionnel sous forme d'huiles, après extraction dans le chloroforme, et purifiés par chromatographie sur colonne. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

La structure des composés a été supportée par analyse RMN- H^1 particulièrement par la présence des signaux des protons des groupements 2-propyl vers 3.45-3.49 ppm, de la fonction hydroxyle à 2.36 ppm et des deux protons H5-triazole qui apparaissent sous forme de singulet à 7.75 ppm.

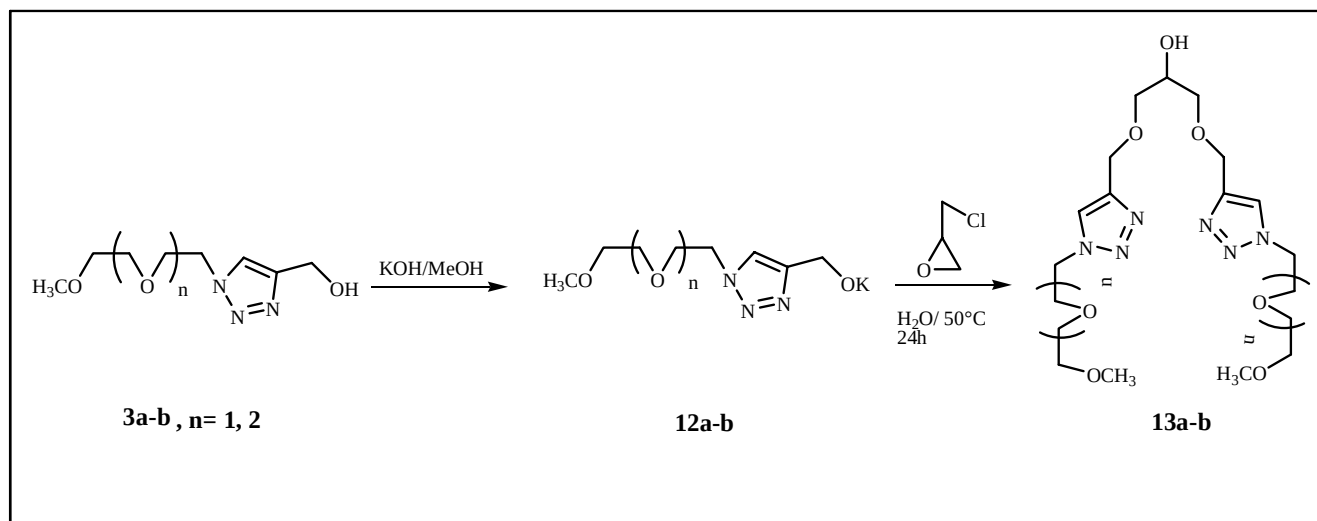
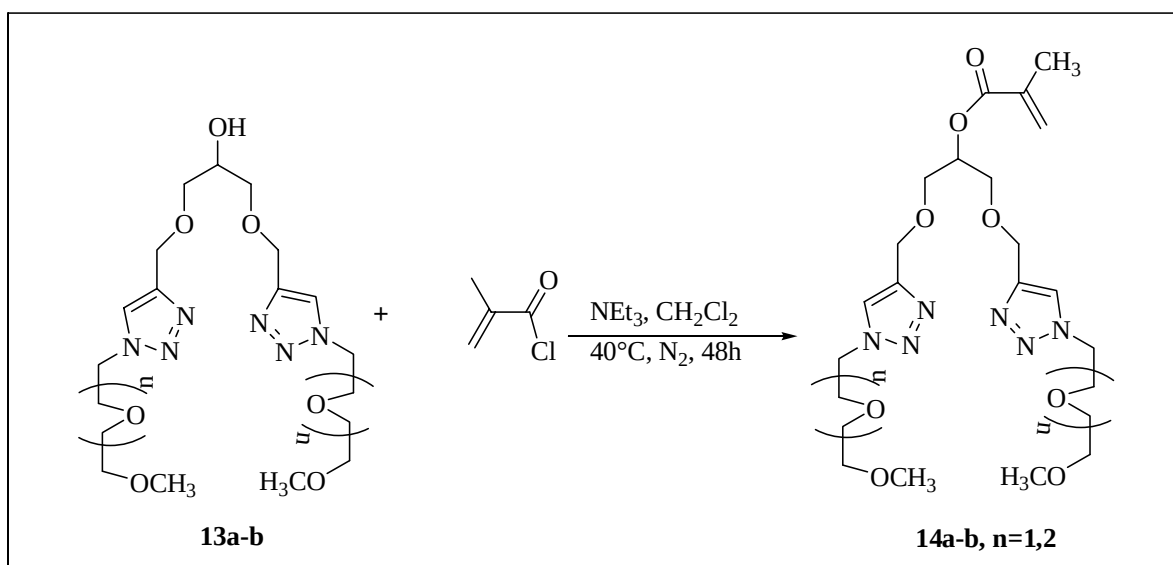


Schéma II.10. Synthèse des 1,3-bis ((diéthylène ou triéthylène méthyl éther))-1H-[1,2,3]-triazole-4-yl) méthoxy)propan-2-ol.

Tableau II.6. Résultats de synthèse des dérivés (13a-b).

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	13a	70	458.25	Huile marron
2	13b	80	546.30	Huile marron

L'incorporation de la fonction polymérisable méthacrylique a été réalisée par la suite, en faisant réagir les alcools (**13a-b**) avec le chlorure de méthacryloyle en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane sec sous atmosphère d'azote à 40°C pendant 48 heures. Une petite quantité d'hydroquinone a été ajoutée au mélange pour éviter la polymérisation. Les produits ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange dichlorométhane/AcOEt : 4/1. Ils sont obtenus avec un rendement de 76% et, 35% respectivement.

**Schéma II.11.** Synthèse des méthacrylates de 1,3-bis ((diéthylène ou triéthylène méthyl éther)-1H-[1,2,3]-triazol-4-yl)méthoxy) propan-2-yle.**Tableau II.7.** Résultats de synthèse des dérivés (14 a-b).

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	14a	76	526.28	Huile jaune
2	14b	35	614.33	Huile jaune

II.2.3.c. Synthèse du monomère bis-triazolique cyclique (15)

Durant ces dernières années, la chimie des éthers couronnes contenant des hétérocycles dans leur système suscite un intérêt croissant. Ces macrocycles donnent généralement lieu à des propriétés de complexation hôte-invité très intéressantes. L'incorporation de groupements hétérocycliques dans la cavité des ligands couronnes permet d'une part, de conférer à leurs structures de la rigidité et d'autre part, d'exacerber les interactions avec les ions métalliques puisqu'ils participent au processus de complexation à travers leurs atomes donneurs mous. Par exemple, les éthers macrocycliques portant un cycle pyridine ou d'autres sous-unités hétérocycliques contenant de l'azote sont décrites pour former des interactions fortes et sélectives avec diverses molécules chargées ou neutres.

En se basant sur les travaux de Heo et coll [7] sur la préparation d'hydroxy éthers couronnes, nous avons réalisé la synthèse d'un éther couronne comportant 2 cycles triazoles.

La réaction a lieu par cyclisation du sel du dérivé bistriazole (10) précédemment synthétisé en présence d'épichlorohydrine. Plusieurs conditions opératoires ont été testées afin d'accéder aux meilleurs rendements en produit (15) notamment par variation du mode d'addition de l'épichlorohydrine, des temps de réaction et de la nature de la base (NaH, NaOH, KOH). Les meilleurs résultats ont été obtenus lors de l'utilisation de la potasse et par addition lente d'épichlorohydrine à 50°C. Le prolongement du temps de réaction de 24 h à 48 h a aussi permis d'améliorer le rendement (tableau II.8). Le produit extrait dans le chloroforme a été purifié par chromatographie sur gel de silice.

Le spectre RMN- ^1H du produit présente en plus des signaux du synthon de départ (10), ceux du groupement 2-propyl lié à l'ouverture de l'épichlorohydrine (5H) vers 3.53 ppm.

Il est à noter que l'analogue comportant des groupements phényles (15') a été obtenu avec un rendement de 40% en utilisant les mêmes conditions opératoires.

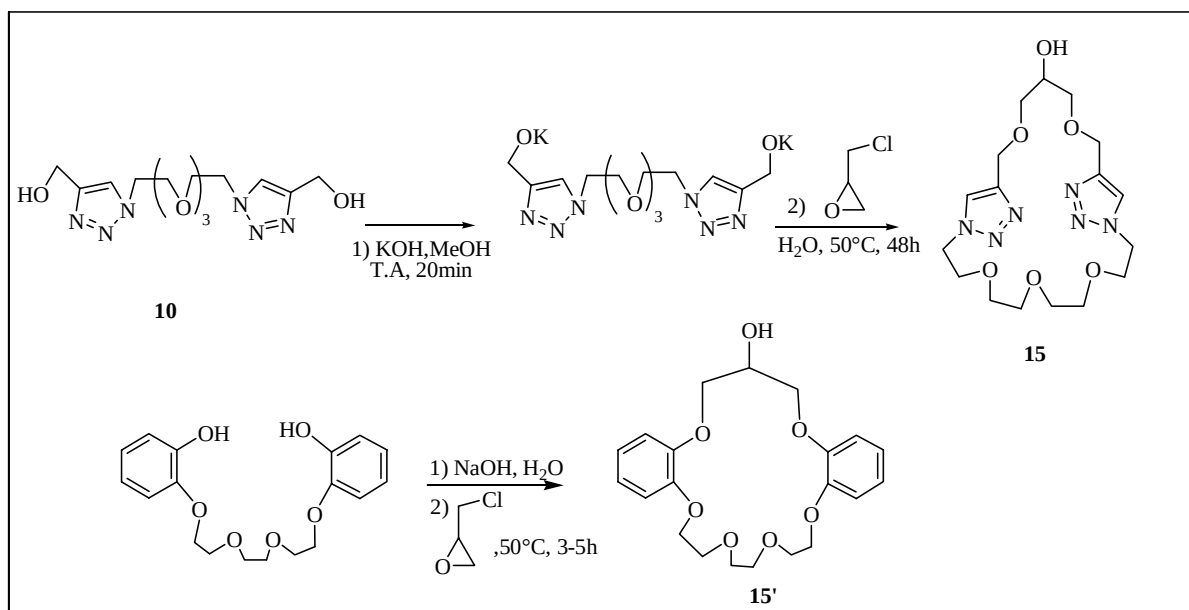


Schéma II.12. Synthèse du dérivé bistriazole cyclique (15) et son analogue (15') [7].

Tableau II.8. Résultats de synthèse des dérivés (15).

Base	Temps de réaction	Rdt (%) RMN H ¹ (isolé)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
KOH	24 h	34	412.21	Huile orange
	48 h	55 (50)		

II.2.4. Synthèse des monomères méthacryliques sans unité hétérocyclique

Les composés macrocycliques contenant l'oxygène et l'azote en tant qu'atomes donneurs ont été beaucoup étudiés pour évaluer leur capacité à former, à travers leur cavité centrale, des complexes stables avec les ions. Il a été établi que les éthers couronnes contenant des atomes d'azotes ont des propriétés de complexation des ions de métaux lourds plus fortes que les couronnes complètement oxygénées, qui complexent plutôt fortement les ions de métaux alcalins et alcalino-terreux [8]-[9], en partie en raison de différence de polarisabilité. Ces propriétés complexantes sélectives ont été à l'origine de nombreuses études particulièrement pour produire des ligands sur supports polymères.

Nous nous sommes ainsi intéressés dans ce travail à synthétiser des monomères méthacryliques dibenzo-azaéther couronnes. Deux stratégies de synthèse ont été envisagées pour accéder à ces produits. La première repose sur la préparation des dérivés di-imines du 1.3-bis-(2-formyphénoxy)-2-propanol (méthode 1). La seconde consiste quant à elle à la condensation du 2-((2-(2-hydroxybenzylidèneamino)alkylimino)méthyl)phénol avec l'épichlorohydrine (méthode 2). Dans les deux méthodes, les alcools obtenus sont transformés par la suite en monomères méthacryliques correspondants.

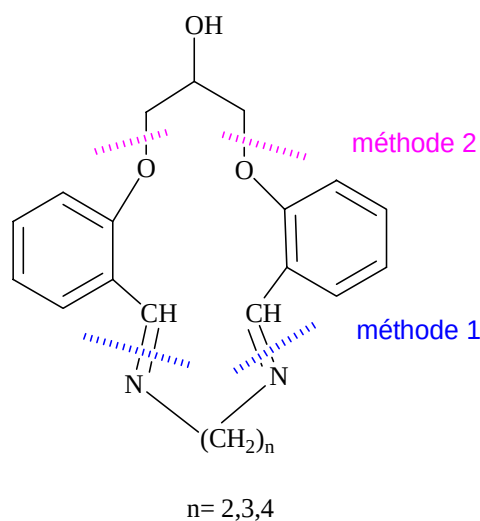


Schéma II.13. Voies de synthèse des monomères de dibenzo-azaéthers couronnes.

II.2.4.a. Méthode 1

La première étape consiste à préparer l'intermédiaire réactionnel 1.3-bis-(2-formyphénoxy)-2-propanol (**16**).

La synthèse se fait à partir de salicylaldéhyde qui est mis à réagir en premier lieu avec une solution méthanoïque d'hydroxyde de potassium pendant 20 minutes à température ambiante. Le sel correspondant obtenu après évaporation du solvant est utilisé par la suite, pour conduire la réaction d'ouverture/ substitution avec l'épichlorohydrine. Le produit (**16**) est obtenu pur, après recristallisation dans le toluène, sous forme de solide (Tf= 105°C) avec un rendement de 60%.

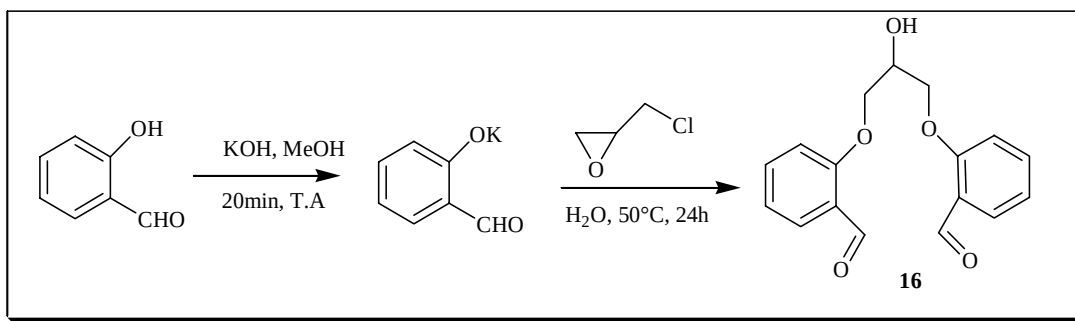


Schéma II.14. Synthèse du 1.3-bis (2-formyphénoxy)-2-propanol.

L'étape suivante consiste en la formation du cycle azo-couronne via l'établissement de deux fonctions imines et cela par réaction du composé **(16)** précédemment préparé avec la 1,2-éthylène diamine, le 1,3-diaminopropane ou le 1,4-diaminobutane. Les réactions sont conduites au reflux de méthanol pendant 24 heures. Les produits **(18)** et **(19)** ont été obtenus sous forme de solides après recristallisation dans le mélange de solvants éther de pétrole/dichlorométhane 1/1.

La formation des fonctions imines a été mise en évidence par des signaux à déplacements chimiques en RMN- H^1 à 8.54 ppm. Les signaux des groupements phényles s'étalent entre 6.96-7.73 ppm.

La synthèse du composé (17) ayant la chaîne diamine la plus courte a échoué probablement en raison de la taille critique du cycle. Les rendements obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

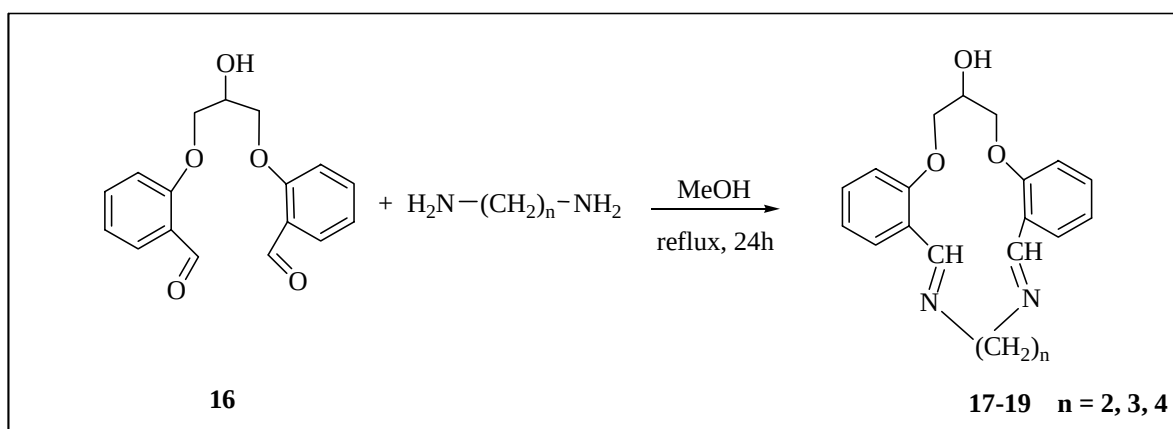


Schéma II.15. Synthèse des alcools dibenzo-azaéthers couronnes par la méthode 1.

Tableau II.9. Résultats de synthèse des intermédiaires (17-19).

Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Tf (°C)	Aspect physique
17	/	324.15	/	/
18	88	338.16	146-147	Solide blanc
19	75	352.18	128-130	Solide blanc

II.2.4.b. Méthode 2

Cette méthode est basée sur la condensation des intermédiaires diphenoliques (20-22) avec l'épichlorohydrine.

Dans un premier temps, nous avons préparé les diimines (20-22) à partir du salicylaldéhyde et des 3 diamines (1,2- diaminoéthane, 1,3-diaminopropane ou le 1,4-diaminobutane) dans l'éthanol à 60°C pendant 3heures. Les produits sont obtenus purs après lavage avec l'éther. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.10.

La réaction ultérieure avec l'épichlorohydrine, en milieu basique selon le protocole utilisé précédemment, conduit aux composés (18) et (19) avec des rendements de 50% et 48% respectivement. Le produit (17) ne se forme toujours pas dans ces nouvelles conditions.

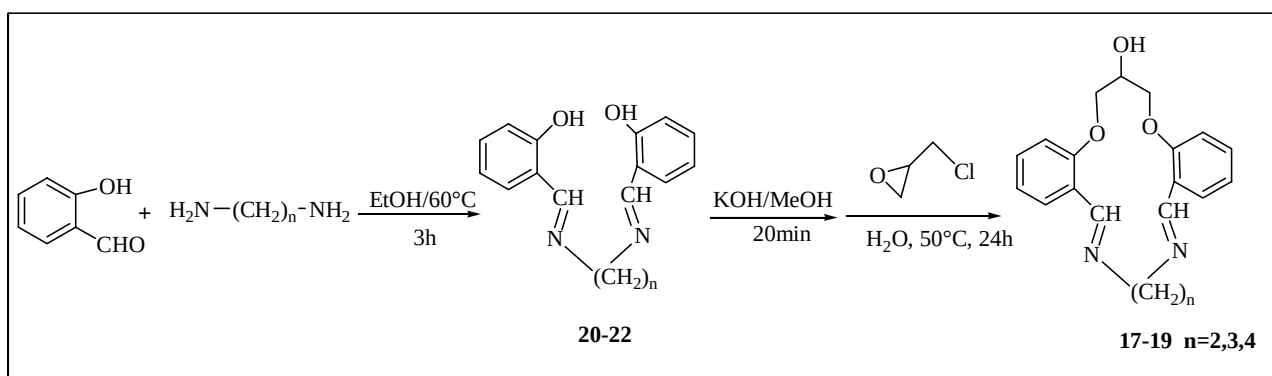
**Schéma II.16.** Synthèse des produits (17-19) par la méthode 2.

Tableau II.10. Résultats de synthèse des composés (17-19) par la méthode 2.

Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Tf (°C)	Aspect physique
20	60	268.12	132-134	Solide jaune
21	76	282.14	52-55	Solide jaune
22	60	296.15	92-94	Solide jaune
17	/	324.15	/	/
18	50	338.16	146-147	Solide blanc
19	48	352.18	128-130	Solide blanc

II.2.4.c. Synthèse des monomères méthacryliques dibenzo-aza éthers couronnes

Nous avons choisi d'introduire la fonction méthacrylique à la dernière étape de notre stratégie de synthèse pour éviter les réactions de polymérisation secondaires. Pour cela, nous avons fait réagir les deux alcools **(18)** et **(19)** précédemment synthétisés avec le chlorure de méthacryloyle en présence de triéthylamine dans un reflux de dichlorométhane fraîchement distillé pendant 48 heures sous atmosphère d'azote. Les monomères sont obtenus purs après purification par chromatographie sur gel de silice éluant ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$: 8/2).

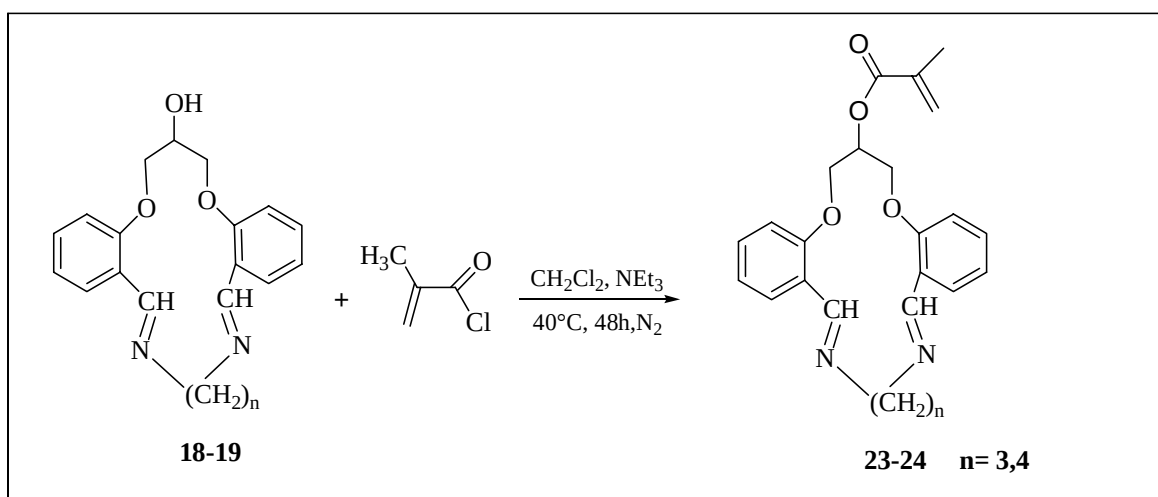
**Schéma II.17.** Synthèse des monomères méthacryliques dibenzo-azaéthers couronnes.

Tableau II.11. Résultats de synthèse des composés 23-24.

Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Tf (°C)	Aspect physique
(23)	41	406.19	/	Huile jaune
(24)	57	420.20	/	Huile orange

II.3. Etude préliminaire du comportement complexant du monomère acrylique (5a)

Nous avons souhaité dans cette partie, étudier la capacité d'un des monomères préparés à complexer les ions de cuivre (II). Cette étude a été menée par spectrométrie infrarouge.

L'étude de l'impact de la coordination sur les spectres infrarouges des complexes métalliques offre de précieuses informations sur la nature de la liaison métal-ligand et sur la stabilité des complexes. La coordination provoque généralement (1) l'apparition de nouvelles bandes et la séparation des modes dégénérés en raison de l'abaissement de symétrie, (2) le décalage des fréquences des bandes, et (3) l'intensification des spectres [10].

Usuellement, il est noté qu'à mesure que la liaison métal-ligand devient plus forte, le déplacement des bandes de vibration fondamentales vers des fréquences plus basses ou plus élevées augmente. De plus, lorsque la coordination diminue la symétrie du ligand, les vibrations interdites de l'ion libre sont autorisées et les vibrations dégénérées auront tendance à se séparer. Par conséquent, les décalages de fréquence, l'ampleur de la division et l'intensité des bandes nouvellement autorisées sont utiles comme mesure de l'effet de la coordination.

Plusieurs essais ont été réalisés afin d'optimiser les conditions de complexation du ligand (5a). Les meilleures conditions sont celles qui consistent à dissoudre 2éq de ligand triazole (5a) dans 3mL de chloroforme et le mélanger avec 1éq de chlorure de cuivre dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissous dans 3mL de méthanol. L'agitation de la solution pendant 24 heures à température ambiante, conduit après évaporation du solvant et lavage dans le méthanol à un solide vert de $T_f > 250^\circ\text{C}$.

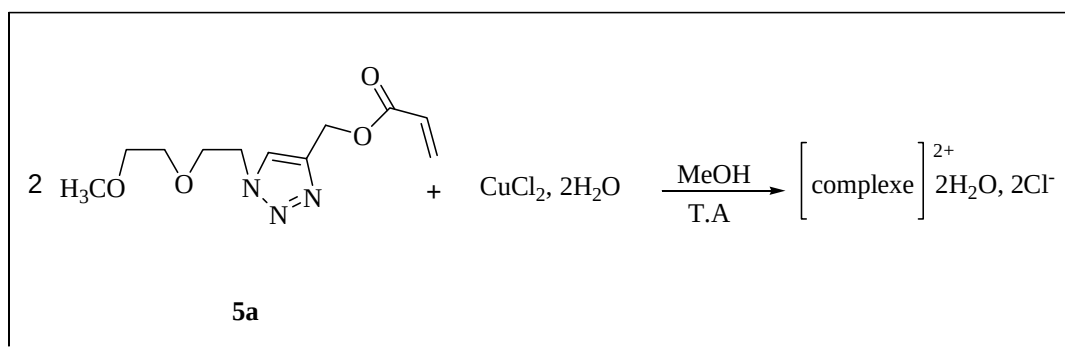


Schéma II.18. Synthèse du complexe 5a-Cu²⁺.

Le spectre infrarouge du complexe obtenu comporte les bandes d'absorption caractéristiques des différentes fonctions présentent dans le monomère 5a mais avec une nette diminution de l'intensité des bandes de vibration suivantes :

- 1712 cm⁻¹ correspondant à la liaison (C=O),
- 1457 cm⁻¹ liée à la liaison (N=N),
- 1228 cm⁻¹ de la liaison (C-O)
- 1264 cm⁻¹ correspondant à la liaison (C-N).

La bande de vibration de la liaison (C=C) est quant à elle plus intense dans le spectre du complexe et est déplacée de 1634 cm⁻¹ vers 1618 cm⁻¹.

La présence de molécules d'eau coordonnées dans les complexes est indiquée par une large bande dans la région 3200 -3500 cm⁻¹ et deux bandes plus faibles dans la région

750 -800 cm⁻¹ et 700-720 cm⁻¹ en raison de la vibration de déformation $\nu(\text{OH})$ [11],[12].

Ces résultats laissent penser que les atomes d'azotes et d'oxygènes interviennent dans le processus de coordination. Des études complémentaires sont en cours de réalisation pour caractériser la structure du complexe par DRX.

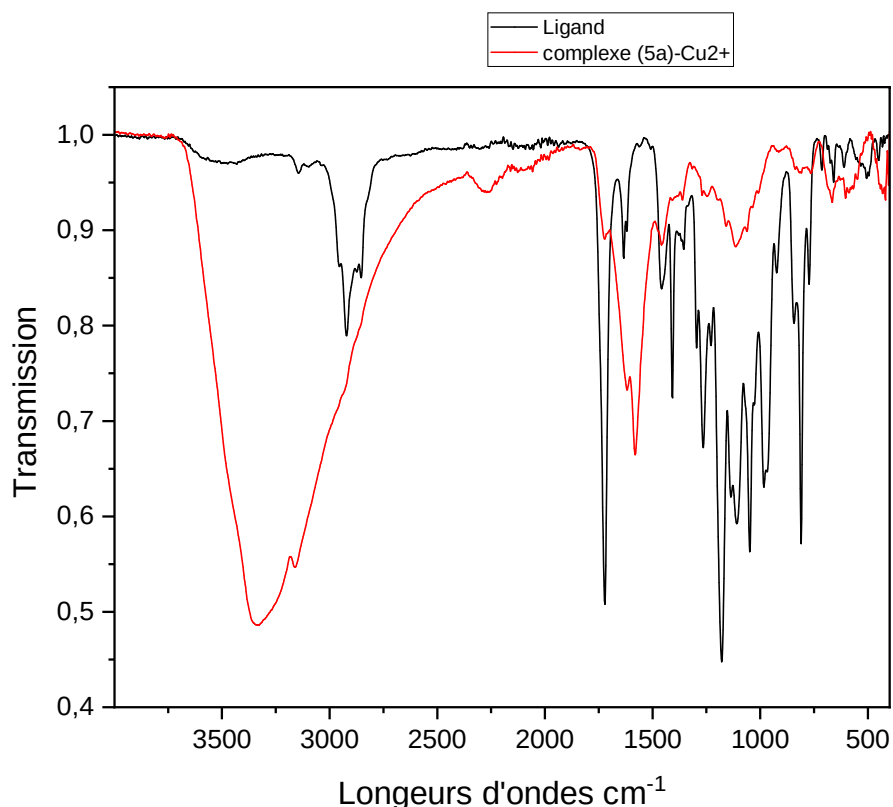


Figure II.1. Spectre infrarouge du ligand et du complexe 5a-Cu²⁺.

Références

- [1] P. A. Scattergood, A. Sinopoli, and P. I. P. Elliott, "Photophysics and photochemistry of 1,2,3-triazole-based complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 350, pp. 136–154, 2017.
- [2] D. Huang, P. Zhao, and D. Astruc, "Catalysis by 1, 2, 3-triazole-and related transition-metal complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 272, pp. 145–165, 2014.
- [3] D. Kumar, K. D. B. Yamajala, A. B. Samui, and S. Banerjee, "Tailoring of energetic groups in acryloyl polymers," *Des. monomers Polym.*, vol. 20, no. 1, pp. 332–343, 2017.
- [4] H. Lahmar, I. Badr, C. Kaewsaneha, A. Elaissari, and S. Saidi-Besbes, "1, 2, 3-triazole functionalized polystyrene and perdeuterated polystyrene chelating latexes," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 297, no. 7–8, pp. 1119–1131, 2019.
- [5] C. Benbayer, N. Kheddami, S. Saidi-Besbes, E. T. Givenchy, F. Guittard, E. Grelet, A. M. Safer, A. Derdour, "Synthesis and mesomorphic properties of novel [1,2,3]-triazole mesogenic based compounds," *J. Mol. Struct.*, vol. 1034, pp. 22–28, 2013.
- [6] Y. Zhou, K. Jiang, Y. Chen, and S. Liu, "Gold Nanoparticle-Incorporated Core and Shell Crosslinked Micelles Fabricated from Thermoresponsive Block Copolymer of N-Isopropylacrylamide and a Novel Primary-Amine Containing Monomer," pp. 6518–6531, 2008.

-
- [7] G. S. Heo, R. A. Bartsch, L. L. Schlobohm, and J. G. Lee, "Preparation of hydroxy crown ethers by reactions of diphenols with epichlorohydrin," *J. Org. Chem.*, vol. 46, no. 17, pp. 3574–3575, 1981.
- [8] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, and R. L. Bruening, "Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules," *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 2529–2586, 1995.
- [9] J. Toeri and M.-P. Laborie, "Synthesis and Characterization of Macrocyclic Polyether N,N1-Diallyl-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoxa- dibenzo-18-crown-6," *J. Mol.*, vol. 21, p. 171, 2016.
- [10] K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, and M. Kobayashi, "Infrared spectra of metallic complexes. IV. Comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, no. 18, pp. 4904–4908, 1957.
- [11] G. Singh, P. Singh, K. Singh, D. P. Singh, R. N. Handa, and S. N. Dubey, "Synthesis and structural studies of some bivalent metal complexes with bidentate Schiff base ligands," *Proceedings-National Acad. Sci. India Sect. A*, vol. 72, pp. 87–94, 2002.
- [12] P. R. Shukla, V. K. Singh, A. M. Jaiswal, and G. Narain, "Studies on some schiff-base complexes of Cu (II), Ni(II) and Co (II) derived from salicylaldehyde, aminophenols and anthranilic acid," *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 60, no. 4, pp. 321–324, 1983.

Chapitre III

Synthèse des latex chélatants

III.1. Introduction

Parmi les diverses techniques de polymérisation existantes, la polymérisation en émulsion suscite un intérêt croissant sur les plans scientifique, technologique et commercial. Elle a été développée pendant la seconde guerre mondiale dans le but de remplacer le latex de caoutchouc naturel par les caoutchoucs synthétiques qui ont été produits par copolymérisation radicalaire de styrène et de butadiène [1]–[4]. Actuellement, la polymérisation en émulsion constitue une part importante de l'industrie chimique et permet la production de polymères colloïdaux de haut poids moléculaire avec des quantités de composés organiques volatils nulles ou négligeables. Les avantages d'utilisation de l'eau comme milieu réactionnel sont nombreux : l'agitation et le transfert de masse sont facilités, le processus est intrinsèquement sûr et écologique. D'autres raisons justifiant également son utilisation sont la polyvalence de la réaction et la capacité de contrôler les propriétés des polymères produits par émulsion. Une large gamme de produits comprenant les caoutchoucs synthétiques, les plastiques trempés, les peintures, les adhésifs, les encres, les produits d'entretien pour les sols, les mastics, les additifs pour ciments et bétons et divers types de revêtements peut être préparée par polymérisation en émulsion. Des applications à valeurs rajoutées se retrouvent également dans les cosmétiques, les biomatériaux, les systèmes de délivrance de médicaments et les produits de haute technologie [5]–[7].

Nous nous sommes intéressés dans cette partie du travail à étudier, dans un premier temps, le comportement des deux monomères acryliques précédemment préparés l'acrylate de 4-méthyl 1-((diéthylène glycol) méthyléther)-1*H*-1,2,3-triazole (5a) et l'acrylate de 4-méthyl 1-((triéthylène glycol) méthyléther) -1*H*-1,2,3-triazole (5b) en polymérisation en émulsion en présence de styrène comme co-monomère en utilisant un procédé batch. L'objectif étant d'appréhender le mécanisme de polymérisation mis en jeu et l'impact de la longueur de la chaîne éthylène glycol sur la composition et la morphologie des latex obtenus.

Dans un deuxième temps, des réactions de polymérisation de ces monomères en batch et par croissance discontinue (shot-growth polymerization) ont été menées en utilisant cette fois-ci comme co-monomère le styrène perdeutééré (styrène- d^8). A travers cette étude, nous visons à mettre en évidence l'impact de la substitution par le deutérium sur la taille, la morphologie et la composition des particules finales de latex.

En effet, bien que des études récentes montrent que les propriétés physiques des polymères peuvent être affectées par la deutération [8]–[10], nous retrouvons que très peu de données sur

les effets isotopiques en réactions de polymérisation radicalaires et à notre connaissance, aucune en polymérisation en émulsion.

Enfin, les polymères obtenus à base de styrène seront utilisés comme chélatants pour l'élimination des ions Pb (II) présents en solution aqueuse. Nous nous attendons à ce que les fonctions oligoéthylène glycols et l'hétérocycle 1,2,3-triazole constituent de multiples sites potentiels de complexation/ adsorption des ions métalliques.

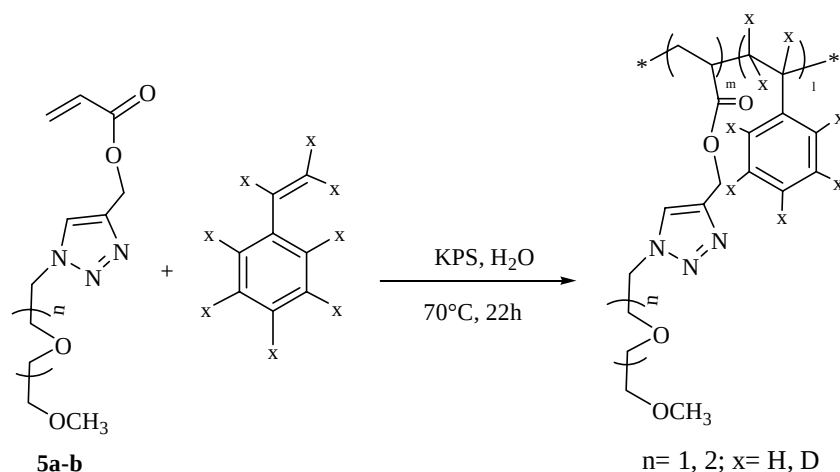


Schéma III.1. Plan de synthèse de polymères.

Avant de discuter les résultats obtenus lors de cette étude, nous présenterons au préalable un bref rappel des notions de base sur la technique de polymérisation en émulsion et les méthodes de caractérisation des latex utilisées

III.2. Polymérisation en émulsion

III.2.1. Définitions

La polymérisation en émulsion est le procédé de choix pour la production industrielle de polymères en milieux aqueux dispersés [11]–[15].

Elle englobe plusieurs processus comme la polymérisation en émulsion conventionnelle, la polymérisation en émulsion inverse, la polymérisation en miniémulsion, la polymérisation en dispersion, et la polymérisation en microémulsion.

Elle constitue en la polymérisation d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles dispersés en gouttelettes dans l'eau en utilisant généralement un amorceur hydrosoluble.

La composition d'une formulation type comprend : un monomère, un amorceur hydrosoluble (peroxydes ou persulfate de potassium) ou oléosoluble (AIBN), un tensioactif et éventuellement un agent de réticulation ou autres co-monomères

Le processus de polymérisation a lieu en trois étapes :

- La Nucléation (I) : durant laquelle se forment les nucléis qui constituent les prémices de particules de latex finales (taux de conversion du monomère est d'environ 10%)
- La croissance (II) : les particules de latex sont formées via les nucléis grâce aux gouttelettes de monomères qui alimentent la réaction de polymérisation (taux de conversion du monomère entre 10 et 40%).
- Stabilisation des particules : la croissance des particules s'arrête progressivement en raison de la consommation totale du monomère présent dans le milieu (taux de conversion de 40 à 100%).

La maîtrise de la taille et la polydispersité des latex nécessite entre autre un contrôle des cinétiques des phases (I) et (II) [15],[16].

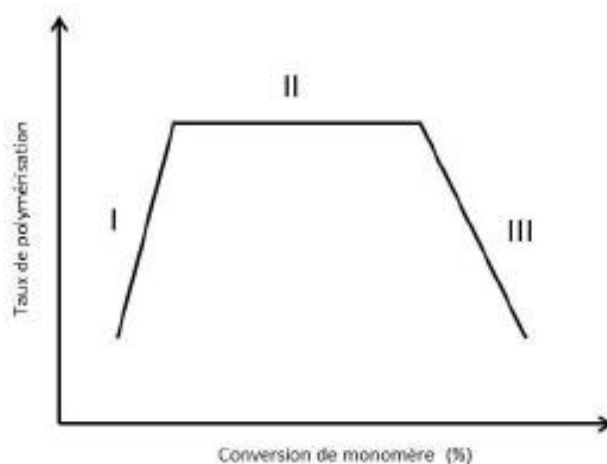


Figure III.1. Taux de polymérisation en fonction de la conversion du monomère (%), les étapes du processus (I : nucléation, II : croissance, III : stabilisation) [17].

III.2.2. Mécanisme

Selon la nature du monomère et de l'amorceur, plusieurs mécanismes ont été rapportés :

a- Polymérisation en émulsion hétérogène ou micellaire

Dans ce procédé, décrit pour la première fois par Harkins [18], la polymérisation a lieu essentiellement dans des micelles de tensioactifs gonflées par les molécules de monomère (la concentration du tensioactif utilisée étant supérieure à sa concentration micellaire critique CMC).

L'amorçage se fait par dissociation de l'amorceur hydrosoluble par voie thermique, électrochimique ou photochimique. Les radicaux formés réagissent avec les molécules de monomères présentes en phase aqueuse pour former des centres actifs qui évoluent progressivement en oligomères, jusqu'à atteindre une taille critique leur conférant un caractère hydrophobe. Ces derniers se localiseront préférentiellement dans les micelles de tensioactif et constituent alors les prémices des particules polymériques (étape de nucléation). Commence alors l'étape de croissance où le monomère est transporté des gouttelettes de monomère vers les micelles, lieu de la polymérisation, par diffusion à travers la phase continue.

La réaction de polymérisation se termine lorsque le monomère présent en phase aqueuse est complètement consommé. Les tensioactifs qui étaient présents à la surface des gouttelettes de monomère stabiliseront alors le latex formé. La réaction de polymérisation peut se terminer par réaction de recombinaison ou dismutation.

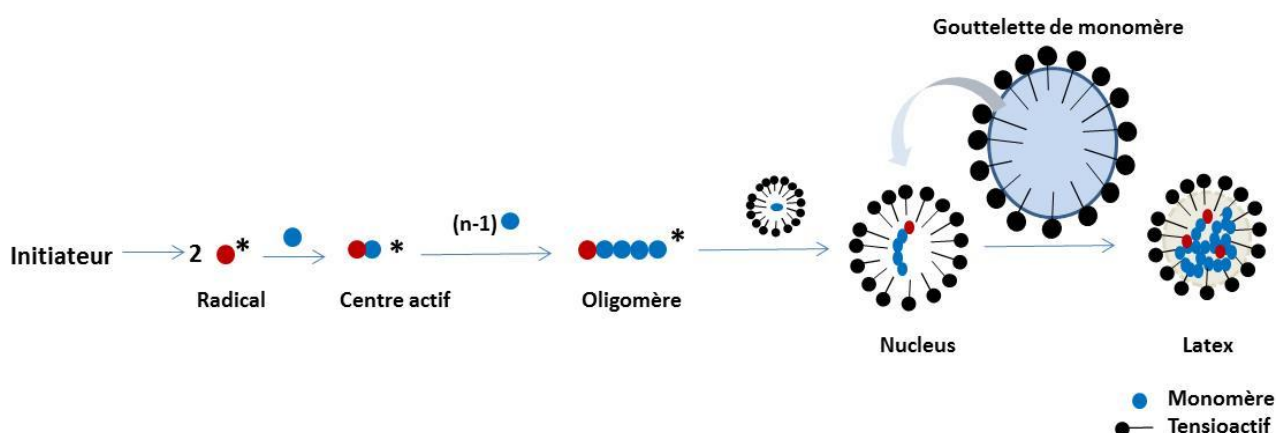


Figure III.2. Représentation schématique du mécanisme de la polymérisation en émulsion micellaire.

b- Polymérisation en émulsion homogène

Ce mécanisme permet de décrire les réactions de polymérisation en émulsion où la concentration du tensioactif est inférieure à sa CMC. Il diffère par rapport au mécanisme de polymérisation en émulsion hétérogène par la nature de l'étape de nucléation. En effet, les oligomères formés à l'issue de l'étape de nucléation précipitent dans la phase aqueuse sous forme de pelote. La croissance des nuclei stabilisés par les molécules d'amorceur et de tensioactifs a lieu soit via les gouttelettes de monomère servant de réservoirs, soit par floculation avec d'autres nuclei.

Il est aussi possible d'avoir un autre scénario connu sous le nom de « nucléation homogène coagulative ». Dans une première étape, des nuclei sont formés par précipitation dans la phase aqueuse, et croissent par agrégation mutuelle pour atteindre une stabilité à l'état de particule mature. Dans une seconde étape, la croissance de ces particules se fait par hétérocoagulation avec les nuclei précédemment formés [17].

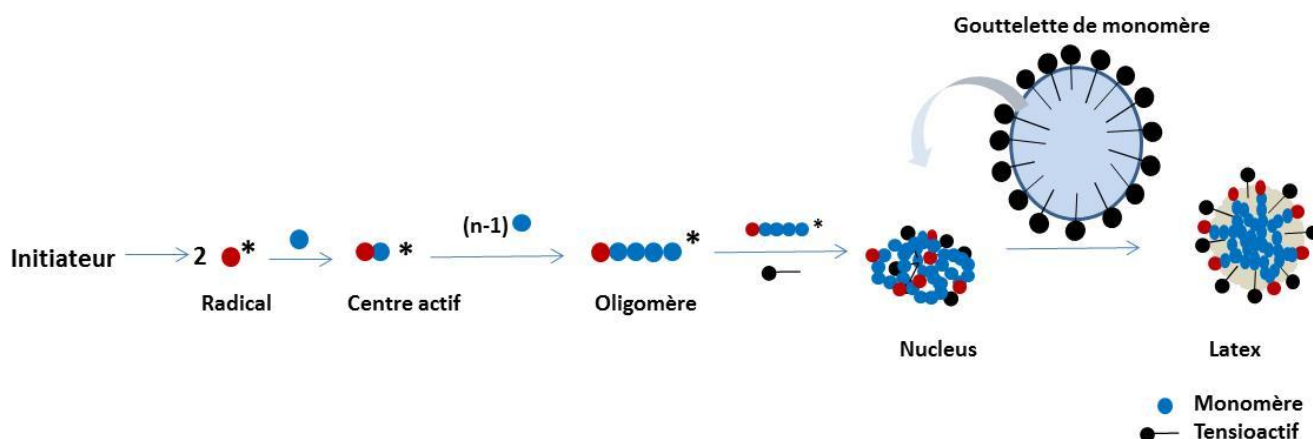


Figure III.3. Représentation schématique du mécanisme de la polymérisation en émulsion homogène.

c- Polymérisation en émulsion avec nucléation dans les gouttelettes de monomère

Dans le cas des microémulsions et des miniémulsions où la taille des gouttelettes des monomères sont dispersées respectivement à l'échelle de quelques dizaines ou centaines de nanomètres, l'étape de nucléation peut avoir lieu à l'intérieur des gouttelettes. En effet, ces gouttelettes étant suffisamment petites, elles deviennent des sites de réactions de polymérisation compétitifs et constituent des micro- ou nano- réacteurs, dans lesquels se poursuit la réaction de polymérisation des oligomères insolubles initialement formés en phase

aqueuse. Ce procédé permet d'accéder à des particules de taille équivalente à celle de la gouttelette de monomère.

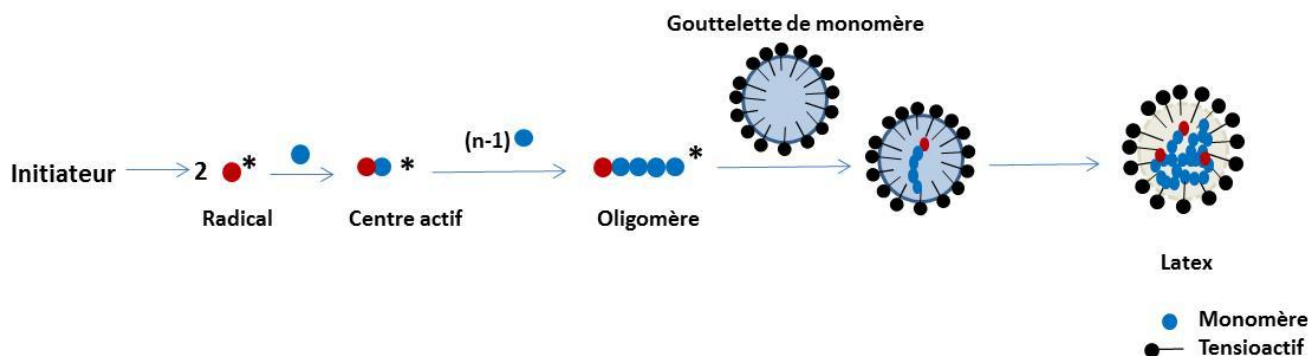


Figure III.4. Représentation schématique du mécanisme de la polymérisation en émulsion avec nucléation dans les gouttelettes de monomère.

d- Polymérisation en émulsion sans tensioactif

La polymérisation en émulsion sans tensioactif est un procédé respectueux de l'environnement qui convient pour la préparation de particules avec des surfaces propres et des tailles allant jusqu'à l'échelle du micron. Ce type de polymérisation est très recherché pour la préparation de latex destinés à des applications biomédicales.

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire en émulsion sans tensioactif reste toutefois encore sujet à controverse. Roe [19], Fitch [20], Tsai [21], Ugelstad et Hansen [22]–[24] ont rapportés plusieurs travaux dans ce contexte. Les scénarios décrits sont à base de nucléation homogène, nucléation homogène coagulative ou nucléation homogène micellaire. Dans ce cas, les particules de latex sont stabilisées par les chaînes d'oligomères qui font office de tensioactif lors de la polymérisation.

III.3. Méthodes utilisées pour la caractérisation des latex

III.3.1. DLS - Zétamétrie

La distribution de taille (intensité, nombre et volume) des particules colloïdales dispersées et leur charge en surface ont été mesurées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) couplée à la zétamétrie

La DLS permet de déterminer la taille des particules colloïdales et plus particulièrement le rayon hydrodynamique de particules sphériques *via* la mesure de leur coefficient de diffusion.

Elle permet aussi d'évaluer la distribution en taille et donc d'estimer la polydispersité des particules en suspension.

Son principe peut être résumé comme suit : Lorsqu'une suspension colloïdale est traversée par un laser (faisceau de lumière focalisé et monochromatique), les particules dispersent une partie de ce faisceau dans toutes les directions. L'intensité du faisceau dispersé fluctue en fonction du temps en raison du mouvement brownien des particules. Ces fluctuations d'intensité sont analysées à l'aide d'un photomultiplicateur pour donner les coefficients de diffusion des particules. Ces coefficients sont finalement transformés en diamètre hydrodynamique à l'aide de la relation théorique du déplacement brownien des particules sphériques donné par l'équation Stokes-Einstein [25] :

$$R_h = \frac{KT}{6\pi\eta D} \quad (1)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion (m²/s).

k : constante de Boltzmann (1,38*10⁻²³ J/K)

T : température(K).

η: viscosité du solvant (Pa.s)

R_h: rayon hydrodynamique (m).

La mesure du potentiel zêta permet quant à elle d'évaluer la charge de surface des particules colloïdales dispersées et de prédire ainsi leur comportement en solution (stabilité, floculation, ...). Le potentiel zêta est mesuré au niveau du diamètre hydrodynamique de la particule en suspension c'est à dire au niveau du plan de cisaillement. Il est déterminé à partir de la mobilité électrophorétique des particules en suspension en utilisant la technique optique non invasive la vélocimétrie laser Doppler. Cette technique repose sur la mesure du décalage entre la fréquence de la lumière émise par la source laser et la lumière diffusée par les particules induite par leur mouvement dans un champ électrique. Cette mobilité est convertie en potentiel zêta en tenant compte de la viscosité de la solution.

Le potentiel zêta (ξ) est donné par l'équation de Helmholtz-Smoluchowski [26] suivante :

$$\xi = \frac{\mu\eta}{\epsilon} \quad (2)$$

Où μ est la mobilité électrophorétique, ε la permittivité du milieu et η la viscosité.

Dans notre étude, la mesure des tailles des particules de latex préparées et leur distribution de taille a été réalisée par la méthode de diffusion dynamique de la lumière (DLS) en utilisant le Zetasizer (NANO ZS, instrument de Malvern). Une petite goutte d'échantillon a été dispersée dans 1 ml d'eau ionisée puis analysée. Chaque mesure a été répétée trois fois.

Les potentiels zêta des particules ont été déterminés en fonction du pH en utilisant le même équipement via la mesure des mobilités électrophorétiques. Différentes solutions de pH variables ont été préparées en utilisant une solution de NaCl 1 mM. Les valeurs de pH ont été ajustées à l'aide de solutions de NaOH 1 mM ou HCl 1 mM en utilisant un pH-mètre.

Les échantillons ont été dilués en utilisant la solution de pH approprié avant de mesurer leur mobilité électrophorétique.

III.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette technique permet d'observer des échantillons avec à un grossissement et une résolution beaucoup plus élevés que ceux obtenus avec un microscope optique car la longueur d'onde d'un électron est beaucoup plus courte que celle d'un photon. Elle fournit également des images de plus haute résolution qu'un microscope électronique à balayage. La MET permet de visualiser des particules au niveau atomique, qui est inférieur à 1 nm.

La technologie utilise un faisceau d'électrons accéléré, qui traverse un spécimen très mince pour observer sa structure et sa morphologie.

L'équipement comporte les composantes essentielles suivantes:

- Un canon à électrons qui produit le faisceau d'électrons qui sont accélérés à des vitesses extrêmement élevées en utilisant des bobines électromagnétiques et des tensions pouvant atteindre plusieurs millions de volts. Le faisceau d'électrons est focalisé en un petit faisceau mince par une lentille de condensateur, qui a une grande ouverture qui élimine les électrons à angle élevé.
- Le système de production d'images, composé d'une lentille objectif qui concentre la partie du faisceau qui est émise par l'échantillon dans une image et des lentilles intermédiaires et projecteurs qui focalisent les électrons traversant l'échantillon pour former une image réelle fortement agrandie.
- Le système d'enregistrement d'images, qui convertit l'image électronique en une forme perceptible à l'œil. Le système d'enregistrement d'images se compose

généralement d'un écran fluorescent pour visualiser et focaliser l'image et d'un appareil photo numérique pour les enregistrements permanents.

- Un autre composant du MET est le système de vide, qui est essentiel pour éviter que les électrons n'entrent en collision avec les atomes de gaz.

La morphologie et les tailles des particules de latex ont été examinées dans ce travail en utilisant un microscope électronique à transmission MET (Phillips CM120, CMEABG, Université Claude Bernard Lyon 1).

Une dispersion aqueuse de latex hautement diluée a été déposée sur une grille de cuivre revêtue de carbone, puis séchée à température ambiante pendant une nuit avant l'imagerie MET. Les échantillons séchés ont été analysés sous des tensions d'accélération de 120 kV.

III.4. Protocoles de polymérisation utilisés

Les réactions de polymérisation des deux monomères acryliques : acrylate de 4-méthyl 1-((diéthylène glycol) méthyléther)-1*H*-1,2,3-triazole (5a) et acrylate de 4-méthyl 1-((triéthylène glycol) méthyléther) -1*H*-1,2,3-triazole (5b) avec le styrène ou le styrène d⁸ ont été réalisées par procédé de polymérisation en émulsion en batch ou « Shot-growth » sans utilisation de tensioactifs.

Elles ont été conduites dans un réacteur en verre double paroi équipé d'un agitateur mécanique à pales en verre et d'un réfrigérant. La température a été contrôlée à 70 °C et la rotation a été maintenue constante à 300 tours/minute.

Les propriétés colloïdales et la composition de surface des particules de latex ont été examinées en utilisant les techniques DLS et MET décrites dans la section précédente. L'analyse RMN-¹H dans le CDCl₃ des différents latex obtenus après évaporation du solvant a permis de calculer les taux de conversion des réactions de polymérisation et la composition des polymères obtenus.

Les taux conversion ont été aussi déterminés par méthode gravimétrique à partir des teneurs finales en polymère (g / g de latex).

III.4.1. Polymérisation en batch

La composition initiale des différents latex préparés sont rapportés dans le tableau III.1.

Le protocole typique est le suivant : L'eau désionisée est introduite dans le réacteur et la température est augmentée à 70 °C. Par la suite, le styrène (pour les latex SDZ1, SDZ2, SDZ3, STZ1, STZ2) ou le styrène-d⁸ (pour les latex SdDZ et SdTZ) et le monomère (5a) ou

(5b) sont chargés. L'agitation est maintenue jusqu'à stabilisation de la température. La polymérisation est initiée par l'ajout de l'initiateur persulfate de potassium (KPS) et est conduite pendant 21 heures.

Les homopolymères de référence polystyrène et polystyrène perdeutééré ont été préparés selon le même procédé sans addition des monomères acryliques (5a) et (5b).

Pour les études cinétiques, un échantillonnage du mélange réactionnel à différents intervalles de temps a été effectué pour contrôler la conversion de la polymérisation et la taille des particules.

Tableau III.1. Composition des Latex préparés par procédé batch.

Réactifs	PS	SDZ1	SDZ2	SDZ3	STZ1	STZ2	SdDZ	SdTz
Styrène (g)	3	3	3	3	3	3	-	-
Styrène-d⁸ (g)	-	-	-	-	-	-	3	3
5a (g)	-	0.1	0.2	0.3	-	-	0.2	-
5b (g)	-	-	-	-	0.1	0.2	-	0.2
KPS (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Eau (g)	50	50	50	50	50	50	50	50

III.4.2. Polymérisation par procédé « shot-growth »

Les compositions initiales des latex préparés par procédé « shot-growth » sont représentées dans le tableau III.2. Dans un réacteur en verre de 80 mL contenant l'eau déionisée stabilisée à 70 °C sont introduits 3 g de styrène-d⁸. Après stabilisation thermique, 0,1 g de KPS est ajouté. L'agitation est maintenue pendant 21h à une vitesse de 300 tours/minute. Par la suite, le monomère acrylique (5a) ou (5b) et 0,6 g de styrène-d⁸ sont additionnés et le mélange réactionnel est agité pendant 2 h. Enfin, une autre quantité de KPS est ajoutée et la réaction de polymérisation est conduite pour encore 21 heures supplémentaires.

Tableau III.2. Composition des latex préparés par procédé « shot-growth ».

Réactifs	PSd	SSdDZ	SSdTZ
Styrène-d⁸ (g)	3 + 0.6	3 + 0.6	3 + 0.6
5a (g)	-	0.2	-
5b (g)	-	-	0.2
KPS (g)	0.2	0.2	0.2
Eau (g)	50	50	50

III.5. Résultats

III.5.1. Polymérisation avec le styrène

Nous nous sommes intéressés à comparer l'efficacité des monomères acryliques (**5a**) et (**5b**) en polymérisation en émulsion sans tensioactif en présence de styrène en utilisant un procédé de polymérisation batch.

Tout d'abord, les réactions de polymérisation ont été effectuées en utilisant un rapport massique styrène/monomère (94/6) avec le KPS comme initiateur (latex SDZ2 et STZ2 respectivement). L'analyse des sérums par RMN-¹H a montré que les conversions de polymérisation étaient presque totales pour ces systèmes à l'inverse de l'homopolymérisation du styrène qui n'était que de 83% (tableau III.3).

Une augmentation similaire des taux de conversion de polymérisation a déjà été rapportée dans la littérature pour la copolymérisation sans émulsifiant de styrène avec des monomères réactifs hydrophiles. Elle a été attribuée à l'influence de ces monomères sur la première étape de nucléation, où un grand nombre de particules précurseurs sont formées qui subissent rapidement une période de coagulation limitée conduisant à des particules matures [27]–[29].

L'analyse DLS a montré une diminution significative du diamètre moyen des particules et de l'indice de polydispersité pour les deux latex étudiés par rapport au latex de référence le polystyrène (PS). Ce résultat suggère que ces monomères agissent comme des agents de surface actifs efficaces dans le procédé de polymérisation en émulsion.

Ce comportement était particulièrement visible pour le monomère à base de triazole acrylique (**5a**) portant une chaîne diéthylène glycol méthyléther où des particules quasi monodisperses (PDI = 0,069) avec un diamètre de 266 nm ont été obtenues alors que le monomère (**5b**) conduit à des particules plus large (393 nm) avec un indice de polydispersité légèrement supérieur.

La plus grande efficacité du monomère (**5a**) à réduire la taille des particules par rapport à son analogue (**5b**) peut être expliquée par la différence de structure des deux tensioactifs étudiés. Dans le monomère (**5b**), la chaîne hydrophile éthylène glycol est plus longue que dans le monomère (**5a**). Plus longue sera la chaîne éthylène glycol, plus elle s'étendra dans la phase aqueuse et cela au détriment de la partie hydrophobe du monomère qui s'ancrera quant à elle aux gouttelettes du monomère et du latex.

Ainsi, le monomère (**5a**) avec la chaîne PEG moins hydrophile agira comme un meilleur stabilisant en polymérisation en émulsion via des phénomènes d'adsorption et permettra la formation de particules de plus petites tailles par rapport au système à base de (**5b**). Il devrait également générer un plus grand nombre d'oligoradicaux précipitant pendant l'étape de nucléation et empêcher la floculation des particules durant l'étape de croissance.

Pour le monomère (**5b**), la formation d'homopolymères sera plus favorisée comme le confirme l'analyse RMN des latex obtenus qui sera présentée dans la section suivante (voir le tableau III.3).

Tableau III.3. Résultats de la polymérisation en batch sans tensioactif du styrène avec les monomères (5a) et (5b).

Latex	Monomère Triazolique	Taille des Particules en nm DLS (MET)	PDI	Potentiel Zéta (mv)	Taux de Conversion (%)	rapport Copolymère / Homopolymère (mol %)	Monomère Triazolique dans les particules (mol %)
PS	-	777	0.258	- 47.3	83	-	-
SDZ1	5a	577(285)	0.248	-56.5	99	65/35	19
SDZ2	5a	266(203)	0.069	-55.5	99	67/33	27
SDZ3	5a	495(345)	0.129	-43.2	99	61/39	28
STZ1	5b	643(514)	0.203	-57.5	97	63/37	19
STZ2	5b	393(293)	0.137	-52.1	98	52/48	28

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour examiner la morphologie des particules SDZ2 et STZ2 (figures III.5B et 5E). Les particules de latex étudiées présentent une forme sphérique homogène. De la même manière que pour l'analyse DLS, des particules légèrement plus polydisperses avec la formation de polyélectrolytes ont été mises en évidence pour le latex STZ2.

Il convient toutefois de noter que les tailles des particules obtenues par analyse MET à l'état sec sont inférieures à celles déterminées à partir des mesures de diffusion de la lumière (tableau III.3). Ceci est probablement dû au rétrécissement des particules de latex sous l'effet du faisceau d'électrons en MET. De plus, l'analyse MET décrit la taille de l'échantillon séché, tandis que la DLS mesure la taille à l'état hydraté. La taille mesurée par DLS étant plutôt un diamètre hydrodynamique, sa valeur est donc plus grande.

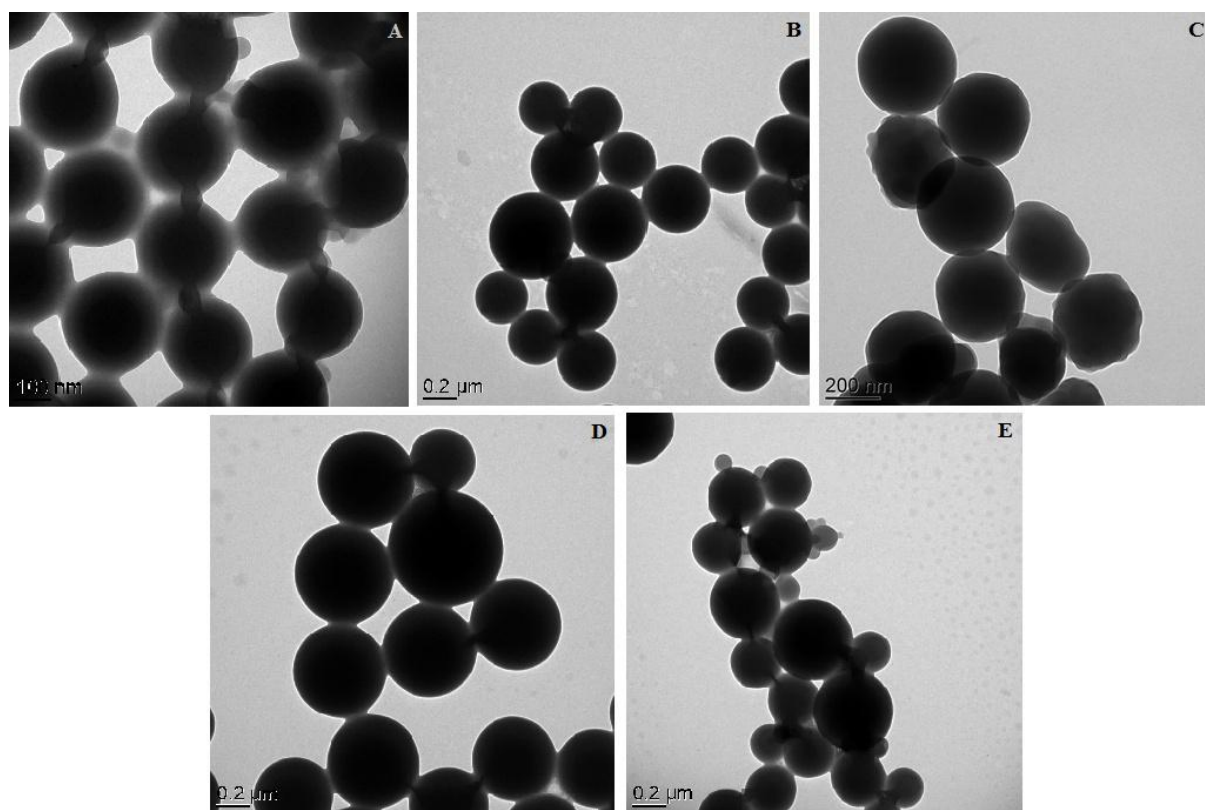


Figure III.5. Images MET : A) SDZ1, B) SDZ2, C) SDZ3, D) STZ1, E) STZ2.

III.5.2. Etude cinétique

Nous nous sommes aussi intéressés dans ce travail à étudier l'évolution de la taille des particules de latex au cours du temps de polymérisation. La figure III.6 représente les tailles des particules des latex SDZ2 et STZ2 calculées par DLS en fonction du temps.

Les réactions de polymérisation en émulsion des monomères acryliques **(5a)** et **(5b)** avec le styrène ont été réalisées dans les mêmes conditions décrites auparavant, à savoir un rapport pondéral styrène/monomère (94/6), un taux de solide de 6,6% et une quantité de KPS égale à 3 wt%. L'homopolymère polystyrène a été préparé dans les mêmes conditions à des fins de comparaison.

Pour tous les systèmes étudiés, une augmentation progressive de la taille des particules au cours des premières 240 min de polymérisation a été observée, suivie d'une stabilisation pour des tailles de latex de 777 nm, 265 nm et 392 nm pour les latex PS, SDZ2 et STZ2 respectivement.

Il est intéressant de noter que les latex SDZ2 et STZ2 présentent des tailles de particules bien inférieures à celles des particules de polystyrène durant toute la durée de la réaction de polymérisation. Les distributions de tailles des particules sont restées étroites au cours du processus pour les deux systèmes étudiés et sont dans la gamme de 0,014 à 0,222 pour le latex SDZ2 et 0,097 à 0,184 pour le latex STZ2 avec une quantité limitée de particules agrégées (coagulat).

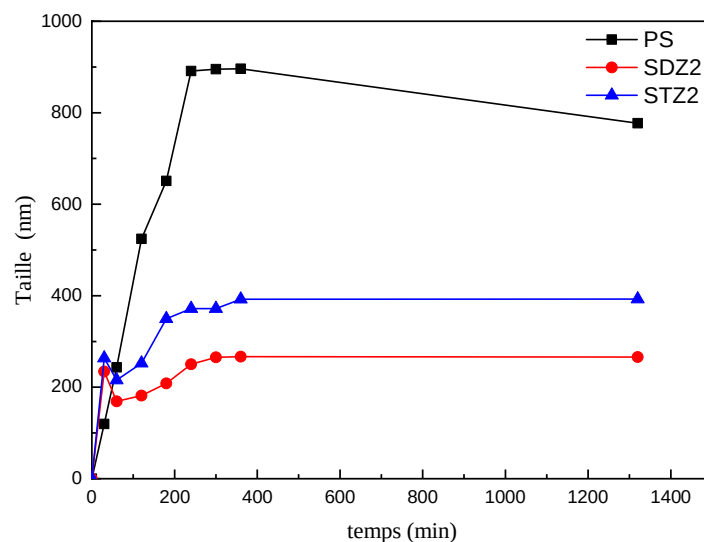


Figure III.6. Evolution de la taille des particules avec le temps de polymérisation pour les latex PS, SDZ2 et STZ2.

III.5.3. Effet de la concentration du monomère

La polymérisation du styrène a été également effectuée pour différentes concentrations de monomères triazoliques (3, 6 et 9% pour le monomère **(5a)** et 3 et 6% pour le monomère **(5b)** en poids par rapport au styrène) en utilisant une concentration constante de KPS.

Les données obtenues regroupées dans tableau III.3 montrent que lorsque la concentration des monomères **(5a)** ou **(5b)** augmente de 3 à 6%, les diamètres moyens des particules diminuent de manière significative de 577 à 266 nm et de 643 à 393 nm pour les monomères **(5a)** et **(5b)**, respectivement. Une augmentation supplémentaire de la concentration du monomère **(5a)** conduit à des particules plus larges (495 nm), dû à un taux de coagulation des particules plus important et qui peut être lié à l'augmentation de la quantité des oligomères solubles dans l'eau et / ou à la réduction de la précipitation des oligoradicaux pendant l'étape de nucléation.

La figure III.5 montre les images MET de ces particules étudiées. En augmentant la teneur de monomères triazoliques, la morphologie des particules a légèrement dévié de la forme sphérique à la forme irrégulière et plus polydisperse avec quelques occlusions à la surface des particules.

Une telle morphologie de particules a été déjà rapportée pour la copolymérisation sans émulsifiant de styrène avec des monomères hydrophiles tels que le *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) [27] et l'acryloylpipéridine [30] et peut être expliquée par le mécanisme en deux étapes suivant: au début du processus de polymérisation, le monomère triazolique réagit rapidement en raison de sa répartition favorable en phase aqueuse pour former des chaînes polymères qui précipitent rapidement en nucléus instables et coagulent pour produire des particules plus grosses. Lorsque presque la majorité de la quantité de monomère triazolique polymérise, le styrène commence à réagir par la diffusion du monomère à partir des gouttelettes et le gonflement ultérieur des particules riches en polytriazoliques.

En raison de la compatibilité faible entre les polymères polytriazoliques déjà formés et les chaînes riches en styrène, une séparation de phase se produit, entraînant la formation d'occlusions sur la surface des particules. Au fur et à mesure que la polymérisation avance, la phase riche en polystyrène prédomine, expulsant ainsi la majorité du polytriazole sur la surface des particules sous forme de petites aspérités.

III.5.4. Potentiel Zêta

Le potentiel zêta est un paramètre important qui reflète les charges en surface des particules et l'intensité des forces répulsives entre elles qui ont une incidence directe sur la stabilité de la dispersion colloïdale.

Les potentiels zêta des différents latex de polystyrène ont été mesurés à différents pH variant de 3 à 11. Les données obtenues sont représentées dans la figure III.7.

Nous pouvons noter que les valeurs des potentiels zêta (ζ) de toutes les particules étudiées sont négatives, de l'ordre de -23 à -73 mv dans l'intervalle de pH mesuré. Ceci est probablement dû à la présence de la fonction sulfate de l'initiateur persulfate de potassium (KPS) à la surface des particules de polystyrène. Aucun point isoélectrique n'a été observé pour ces latex.

La même évolution gaussienne des potentiels zêta en fonction du pH a été obtenue pour les 5 latex étudiés avec une valeur de ζ maximale pour un pH 8-9.

Il est à relever que les valeurs de ζ augmentent sensiblement avec la concentration du monomère **(5a)** (latex SDZ1, SDZ2 et SDZ3) alors qu'aucun changement significatif n'a été observé pour les latex préparés avec le monomère **(5b)** (STZ1 et STZ2).

Il semble toutefois que pour une teneur initiale de monomère identique, les latex formés à partir du monomère **(5b)** présentent des valeurs de potentiel zêta légèrement supérieures à celles des latex issus du monomère **(5a)** et cela particulièrement pour des valeurs de pH > 6, ce qui peut être mis en relation avec la présence de polymères neutres polytriazoles adsorbés.

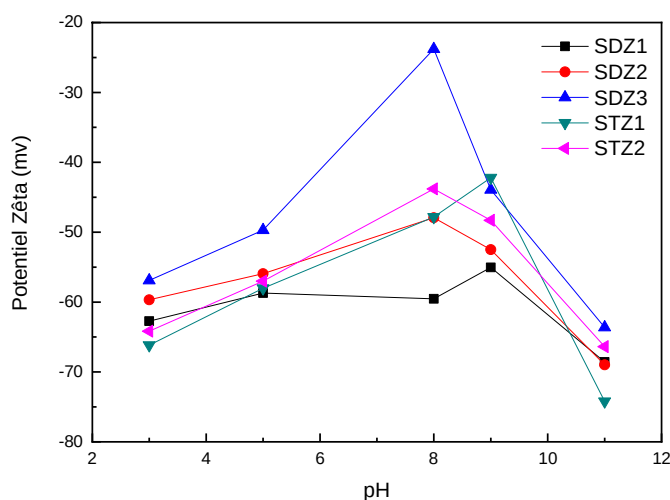


Figure III.7. Evolution des potentiels zêta en fonction du pH des latex préparés par polymérisation en batch du styrène avec les monomères **(5a)** et **(5b)**.

III.5.5. Etude RMN

La RMN- ^1H a été utilisée pour examiner la composition des particules de polymères. En utilisant le D_2O comme solvant, seuls les signaux relatifs aux monomères à base de triazole sont observés car les noyaux de polystyrène étant hydrophobes sont insolubles dans le D_2O . L'utilisation du CDCl_3 comme solvant, permet par contre de solubiliser à la fois les deux types de chaînes (coques et cœurs) et été ainsi mise à profit pour déterminer la composition des polymères.

Les spectres RMN comparatifs du monomère **(5a)**, de l'homopolymère correspondant et du latex du copolymère de polystyrène SDZ1 sont donnés à titre d'exemple dans la figure III.8.

La présence de pics de résonance appartenant aux monomères triazoliques et aux fragments du styrène est clairement visible dans les spectres du copolymère. De plus, nous remarquons la coexistence de deux signaux à 7,41 ppm et 7,39 ppm qui ont été attribués au proton H5 du cycle 1,2,3-triazole relatifs à l'homopolymère polytriazole et au copolymère poly(styrène-co-**(5a)**), respectivement. Ceci est en bon accord avec les résultats discutés précédemment indiquant la coformation de l'homopolymère lors des réactions de copolymérisation.

L'attribution des signaux du proton H-5 des deux types de polymères a été confirmée de deux manières:

- En comparant le spectre du latex obtenu avec le spectre RMN de l'homopolymère polytriazole préparé dans les mêmes conditions.
- En réalisant le spectre RMN du latex dans le D_2O au lieu du CDCl_3 . Dans ce cas, seul le signal H5-triazolique de l'homopolymère PEG-triazole soluble dans l'eau apparaît (figure III.8c).

L'intégration des signaux de ces deux protons a été utilisée pour calculer le rapport molaire copolymère / homopolymère dans les latex étudiés. La teneur en fragments acryliques **(5a)** et **(5b)** dans les particules de copolymères a été également estimée à partir des spectres RMN- ^1H des latex en comparant le signal du fragment styrène (7,11 ou 6,60 ppm) à celui du H5-triazole dans le copolymère. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.3 (page 77).

Il a été constaté que la quantité initiale du monomère utilisée pour préparer les particules de latex a un effet significatif sur la composition finale des particules de copolymères.

Plus la concentration initiale en monomère triazolique est importante, plus il est incorporé dans les particules de latex. Cependant, on remarque dans le même temps que la formation d'oligomères polytriazoles solubles dans l'eau devient plus favorable particulièrement pour les monomères portant la chaîne PEG la plus longue (**5b**). Ce résultat est en bon accord avec les résultats MET et DLS discutés précédemment.

Tous ces résultats permettent de mieux comprendre le mécanisme de polymérisation du monomère triazole dans ces conditions hétérogènes. Dans les systèmes de polymérisation en émulsion conventionnels utilisant un monomère insoluble dans l'eau tel que le styrène, le site de réaction primaire se trouve à l'intérieur des particules de polymère, et la polymérisation en phase aqueuse est généralement considérée comme négligeable.

Étant donné que les monomères acryliques PEG-triazole sont «partiellement» solubles dans l'eau, ils auront probablement tendance à se partager entre les phases organique et aqueuse. Nous pouvons nous attendre à ce que le locus primaire de la réaction dans le système triazole-styrène se déplace des particules vers la phase aqueuse après la consommation du monomère hydrophobe styrène. De ce fait, des radicaux oligomères peuvent être formés dans la phase aqueuse et joueront un rôle important dans la nucléation et la stabilisation des particules. Il est ainsi envisageable que pour les monomères (**5a**) et (**5b**) les oligomères solubles dans l'eau se développent à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique et auront un impact substantiel sur la composition des polymères finaux. En phase aqueuse, davantage d'unités à séquences triazoliques seront formées dans les chaînes oligomères en raison de la concentration plus élevée en monomère acrylique triazolique. Ce comportement sera plus prononcé pour le monomère (**5b**) contenant une chaîne hydrophile plus longue.

Un comportement similaire a été rapporté par Shoaf et Poehlein [31],[32] pour la copolymérisation en émulsionensemencée de styrène avec des acides acryliques hydrophiles.

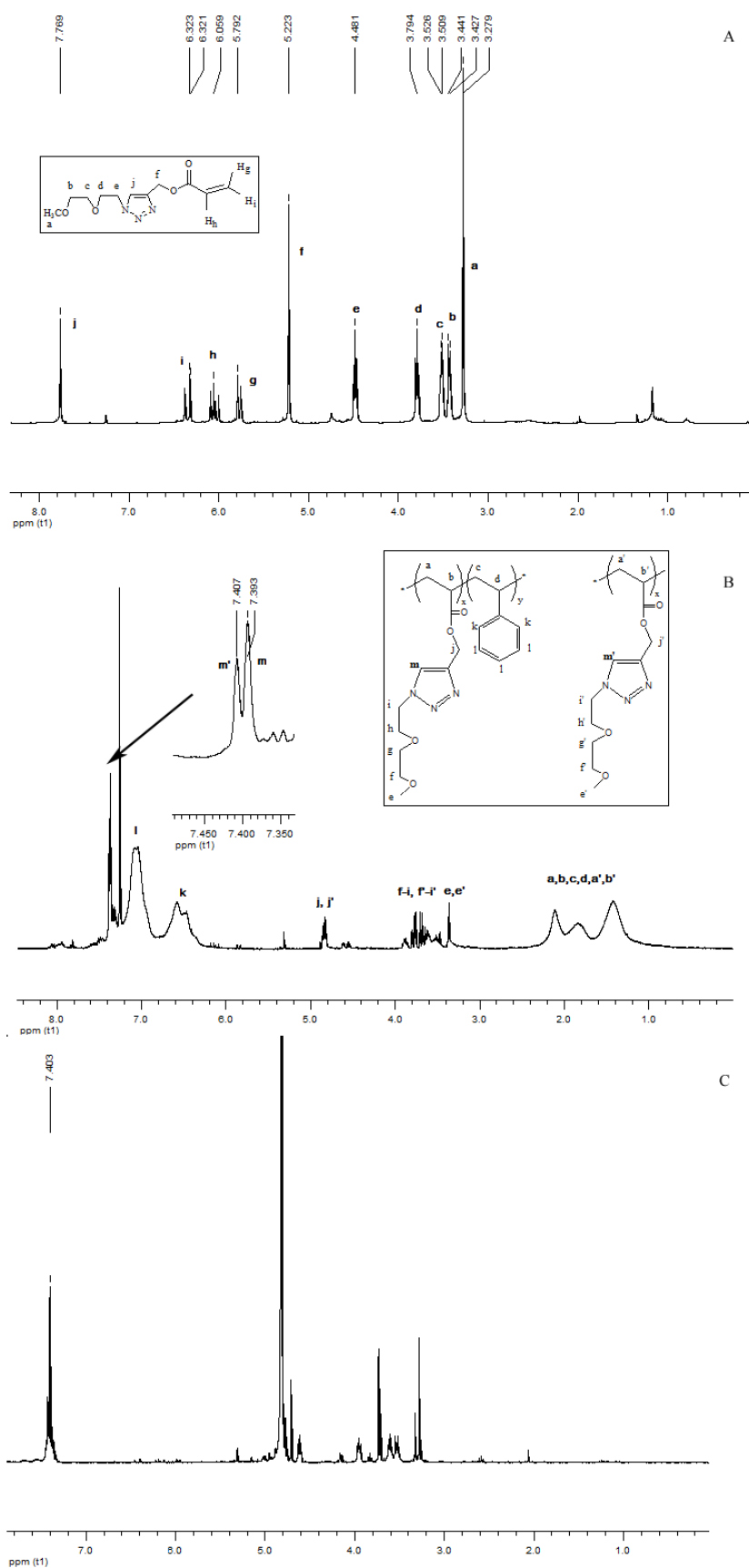


Figure III.8. SpectresRMN- ^1H : a) monomère (**5a**), SDZ1 dans b) CDCl_3 et c) dans D_2O (homopolymère).

III.6. Polymérisation avec le styrène perdeutééré

La polymérisation des monomères **(5a)** ou **(5b)** avec le styrène perdeutééré a été réalisée dans des conditions de polymérisation en émulsion sans tensioactif à 70 °C et avec une teneur en solide de 6% en utilisant le KPS comme initiateur.

Deux séries d'expériences ont été considérées. Tout d'abord, la copolymérisation en batch du styrène- d^8 avec les monomères triazoliques **(5a)** et **(5b)**; les latex apparentés sont nommés SdDZ et SdTZ, respectivement (tableau III.4). La deuxième série d'expérience consiste en une polymérisation par croissance (shot-growth). Dans ce cas, les latex correspondants sont notés SSdDZ et SSdTZ respectivement.

III.6.1. Polymérisation en batch

Nous pouvons voir dans le tableau III.4 que, dans les conditions de polymérisation en batch, la polymérisation du styrène perdeutééré a lieu avec un bon taux de conversion de 70% et conduit à des particules de latex monodisperses PSd de taille égale à 662 nm. Les latex SdDZ et SdTZ ont montré une forte diminution de la taille des particules, ce qui confirme que les monomères triazoliques agissent comme des agents de surface efficaces en polymérisation hétérogène par stabilisation des particules. Les tailles de particules obtenues pour les monomères **(5a)** et **(5b)** (370 et 660 nm pour les latex SdDZ et SdTZ respectivement) sont cependant plus grandes et légèrement plus polydisperses que celles mesurées pour les latex à base de polystyrène SDZ2 et STZ2 (266 et 393 nm respectivement).

La morphologie et la distribution de taille de ces systèmes ont également été étudiées par microscopie électronique à transmission (MET). Des particules sphériques monodisperses à surface lisse ont été obtenues pour les particules de polystyrène perdeutééré PSd (figure III.9a). Après copolymérisation avec les monomères triazoliques, la morphologie des particules dévie légèrement de la forme sphérique à la forme irrégulière de type framboise (figure III.9b-d). La déviation est plus importante pour les particules SdTZ où de nombreuses bosses sont présentes à la surface des particules. Ce comportement est confirmé par la valeur de l'indice de polydispersité plus élevée ($PDI = 0,228$) calculé par analyse DLS pour ces particules.

Comme décrit précédemment, les tailles des particules déterminées par analyse MET sont inférieures à celles calculées par DLS et sont de l'ordre de 327 nm et 544 nm pour les latex SDZ2 et STZ2, respectivement.

Tableau III.4. Résultats de la polymérisation du styrène perdeutééré avec les monomères (5a) et (5b) sous conditions batch et shot-growth (Styrène- d^8 (3g) + monomère triazolique (0.2 g)).

Latex	Monomère triazolique	Taille des Particule (nm) DLS(MET)	PDI	Potentiel Zêta (mv)	Taux de Conversion (%)		Rapport Copolymère / Homopolymère (mol %)
					Par Gravimétrie	Par RMN- ^1H	
PSd	-	662	0.214	-13.2	72	-	
SdDZ	5a	370(327)	0.012	-38.7	61	65	23/77
SdTZ	5b	660(544)	0.228	-33.5	66.8	71.6	19/81
SSdDZ	5a	568(314)	0.349	-14.33	-	62.1	6/94
SSdTZ	5b	834(538)	0.187	-5.68	-	62.7	2/98

Les résultats de cette étude montrent ainsi clairement que le processus de polymérisation et la morphologie des particules sont significativement affectés par la substitution isotopique du styrène.

Des études antérieures ont montré l'influence de l'effet isotopique de la substitution par le deutérium sur la vitesse de polymérisation radicalaire de certains monomères deutérés. La vitesse de propagation R_p s'avère être dépendante de la position du deutérium et est dans la plupart des cas plus élevée pour le monomère deutéré que pour son analogue H-monomère.

Dans le cas du styrène perdeutééré, Clouet et Chaffanjon [8] ont montré que la substitution par le deutérium affecte non seulement l'étape de propagation de la polymérisation du styrène- d^8 mais également l'étape de terminaison. L'énergie d'activation pour l'étape de terminaison du styrène- d^8 est 1,5 fois supérieure à celle du styrène et une augmentation de la réaction de terminaison par combinaison a été notée pour le premier monomère.

Ce comportement peut expliquer dans notre cas les rendements de conversion plus bas et la surface des particules plus hétérogènes notées pour les polymères préparés à partir du styrène perdeutééré, par rapport à leurs analogues à base de styrène (tableau III.3).

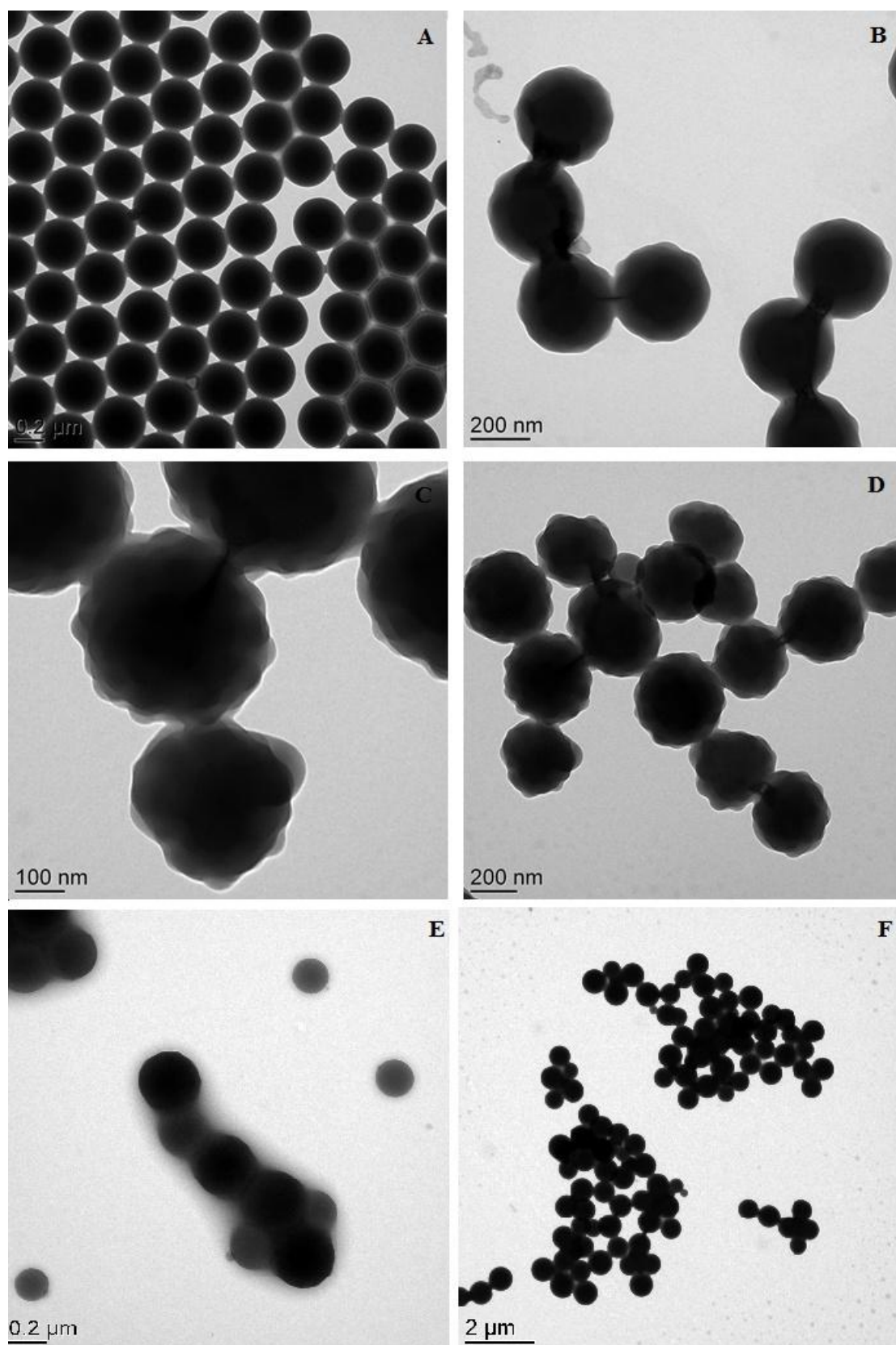


Figure III.9. Images MET des latex A) PSd, B) SdDZ, C), D) SdTZ, E) SSdDZ, F) SSdTZ.

L'analyse RMN- ^1H réalisée sur les latex de polystyrène perdeutééré (Figures III.10.a et b) a montré une conversion des monomères plus faible pour les particules de polystyrène perdeutééré par rapport au polystyrène et la formation de quantités plus élevées de polymères hydrosolubles (tableau III.4). On peut ainsi s'attendre à une démixtion plus importante de petits domaines riches en polystyrène au cours de la polymérisation conduisant à la formation d'occlusions à la surface des particules, comme observé par l'analyse MET.

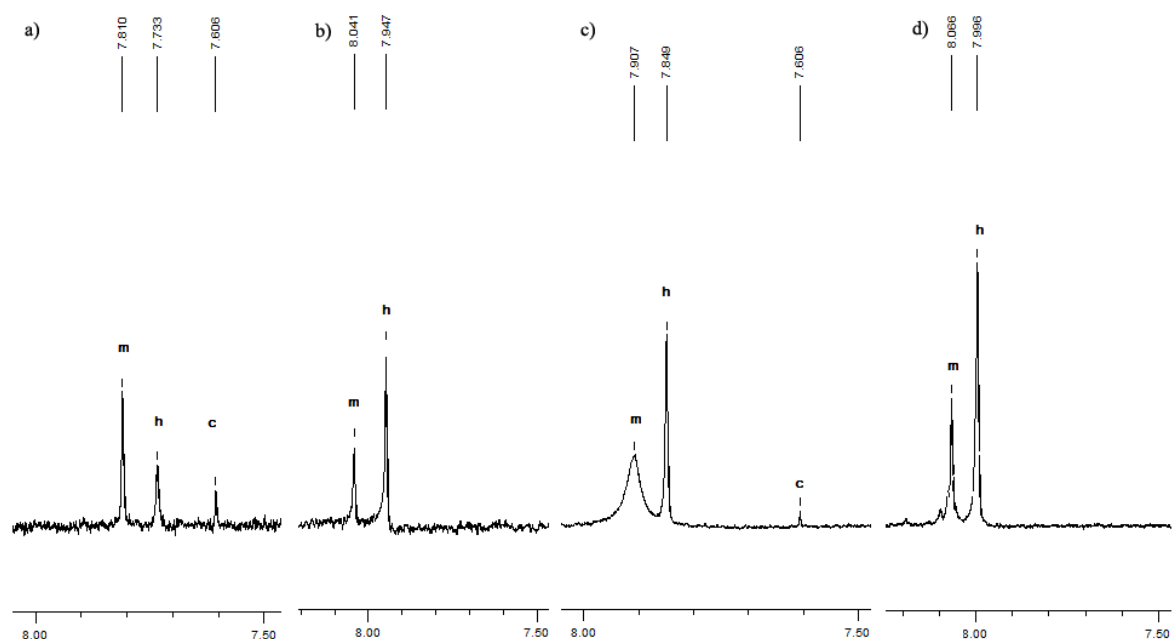


Figure III.10. Spectres RMN- ^1H des latex SdDZ dans a) CDCl_3 , b) D_2O ; SSdDZ dans c) CDCl_3 , d) D_2O . m, h, c se rapportent au monomère résiduel, à l'homopolymère polytriazole et au copolymère respectivement.

III.6.2. Polymérisation par procédé « shot-growth »

Dans un second temps, des expériences de polymérisation ont été réalisées dans des conditions shot-growth dans le but de mieux contrôler la quantité de monomère triazolique polymérisé à la surface des particules de polystyrène.

Cette technique de croissance consiste à polymériser le monomère principal, à savoir le styrène- d^8 , par le procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif habituel jusqu'à ce que la semence de latex atteigne une conversion relativement élevée ($> 60\%$), puis le second monomère ((5a) ou (5b)) est ajouté et la réaction est maintenue jusqu'à sa terminaison.

Les résultats concernant la taille et la distribution des particules sont présentés dans le tableau III.4 (latexes SSdDZ et SSdTZ). Des rendements de conversion modérés ont été obtenus pour

les deux monomères acryliques étudiés. L'analyse des particules par diffusion de la lumière dynamique (DLS) a montré qu'elles étaient de grandes tailles allant de 568 nm à 834 nm avec une large distribution de taille. A l'inverse, les micrographies MET de ces latex révèlent des particules sphériques plus homogènes avec des tailles de particules plus petites comprises entre 314 nm et 538 nm pour le SSdDZ et le SSdTZ respectivement, mais avec une forte tendance à l'agrégation. Il est à noter que ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues par polymérisation en batch.

En comparant les spectres RMN des latex préparés par procédés batch et shot-growth pour les deux monomères triazoliques étudiés (figure III.10), nous avons constaté que ce dernier mode de polymérisation favorise la formation de polymères hydrosolubles au détriment de la formation de copolymères (tableau III.4). Les surfaces de particules de latex plus lisses observées par l'analyse MET peuvent être la conséquence de :

- a) la formation de domaines moins riches en polystyrène au cours du processus de polymérisation ou,
- b) d'une meilleure capture du polymère formé dans la phase aqueuse par les particules du cœur (core monomers) en raison de la polymérisation active des monomères présents à la surface des particules (shell monomers). Cette coque (shell) s'encre dans la matrice polymère et ne peut plus être ainsi transférée hors de la particule. De plus, il est probable que les particules centrales du cœur contiennent une petite quantité de monomère résiduelle qui agira comme plastifiant. Les particules de ces noyaux plastifiées moins rigides favoriseront sûrement une forme sphérique plus régulière [9].

Potentiel zêta

Dans cette étude, le potentiel zêta a également été mesuré pour tous les échantillons préparés aux différentes valeurs de pH, 3, 5, 8, 9 et 11. Les valeurs obtenues sont tracées en fonction du pH dans la figure III.11. Deux points sont à relever :

Il apparaît dans un premier temps que les polymères préparés par la technique de polymérisation (shot-growth) présentent des valeurs de ζ élevées, en particulier dans les milieux acides et ce, en comparaison aux particules de polystyrène et aux polymères correspondants issus de la méthode de polymérisation en batch. Ce comportement peut être lié à la concentration élevée en polymères polytriazoliques solubles dans l'eau dans le cas des

formulations préparées par la technique shot-growth, comme cela a été indiqué précédemment dans l'étude RMN.

On peut ainsi s'attendre qu'aux pH acides, le noyau triazole subisse une réaction de protonation entraînant la formation de groupes triazoliums chargés positivement, par conséquent, les valeurs de potentiels zêta seront augmentées.

Nous remarquons dans un second temps, que les latex à base du monomère **(5b)** (SdTZ ou SSdTZ) présentent des valeurs de potentiel zêta supérieures à celles des particules formées à partir du monomère **(5a)** (SdDZ ou SSdDZ). Cette tendance est plus prononcée dans le cas de polymères préparés dans les conditions shot-growth.

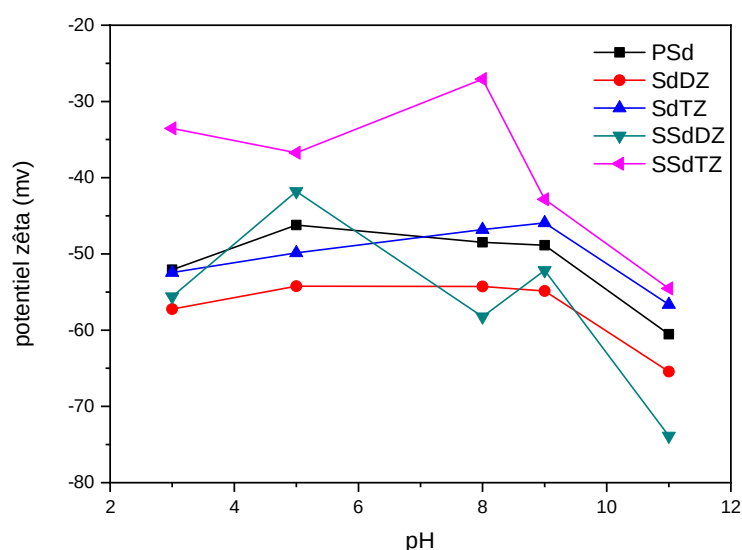


Figure III.11. Potentiels zêta des particules de polystyrène perdeutérites fonctionnalisées par les monomères **(5a)** et **(5b)** en fonction du pH.

III.7. Utilisation des dispersions colloïdales comme ligands

Nous nous sommes attelé dans ce qui suit à étudier la capacité du latex précédemment préparés SDZ3, comportant la concentration la plus élevée en monomère acrylique **(5a)**, à éliminer les deux ions Cu(II) et Pb(II) présents dans l'eau. Comme nous l'avons souligné auparavant, nous nous attendons à ce que les fonctions oligoéthylène glycols et les hétéroatomes présents dans le cycle 1,2,3-triazole constituent de multiples sites potentiels de complexation/ adsorption de ces ions métalliques.

Les premiers tests d'adsorption en batch réalisés en utilisant des solutions de chlorure de cuivre ou de nitrate de plomb de concentration égale à 100 ppm ont montré que le latex présentait une bien meilleure affinité pour les ions de plomb II ($q_e = 17 \text{ mg/g}$) par rapport aux ions de cuivre II ($q_e = 0.70 \text{ mg/g}$). C'est la raison pour laquelle nous avons focalisé la suite de nos investigations sur le premier ion.

Il est connu que le plomb est l'un des polluants les plus toxiques largement rencontré dans l'environnement en raison de sa fréquente utilisation dans les piles, les carburants et les peintures. L'intoxication au plomb est à l'origine de plusieurs maladies telles que les maladies digestives, neurologiques et cardiaques ainsi que les troubles mentaux.

III.7.1. Protocoles et méthodes utilisés

a) Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la première fois par Walsh (1955). Elle est très utilisée pour la quantification de métaux à l'état de trace. Près d'une soixantaine d'éléments chimiques métaux et non métaux peuvent être dosés.

Elle présente l'avantage d'être sensible et rapide. De plus, il est possible d'analyser plusieurs métaux au cours d'une même expérience en choisissant les longueurs d'onde appropriées. Ses applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm voir le ppb).

Son principe repose sur le fait qu'un élément atomisé absorbera la lumière d'une longueur d'onde caractéristique, le faisant quitter de l'état fondamental vers un état excité.

Ainsi analyser un échantillon pour voir s'il contient un élément particulier signifie utiliser la lumière de cet élément. Par exemple pour doser le plomb, une lampe contenant du plomb sera utilisée qui émettra de la lumière à partir d'atomes de plomb excités (ils produiront un mélange de longueurs d'onde pour être absorbé par les atomes de plomb de l'échantillon).

La quantité d'énergie lumineuse absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes analytes dans le trajet optique. La technique est étalonnée en introduisant des concentrations connues d'atomes analytes dans le trajet optique et en faisant un graphique absorbance par rapport à la concentration

Sur le plan pratique, la solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s'éliminent les grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi

vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion.

Après dissociation thermique (atomisation) dans la flamme, générée par la combustion d'un mélange air/acétylène à 2500°C ou un mélange protoxyde d'azote/acétylène à 3100°C pour les éléments réfractaires comme Al, Mo et Sr, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser.

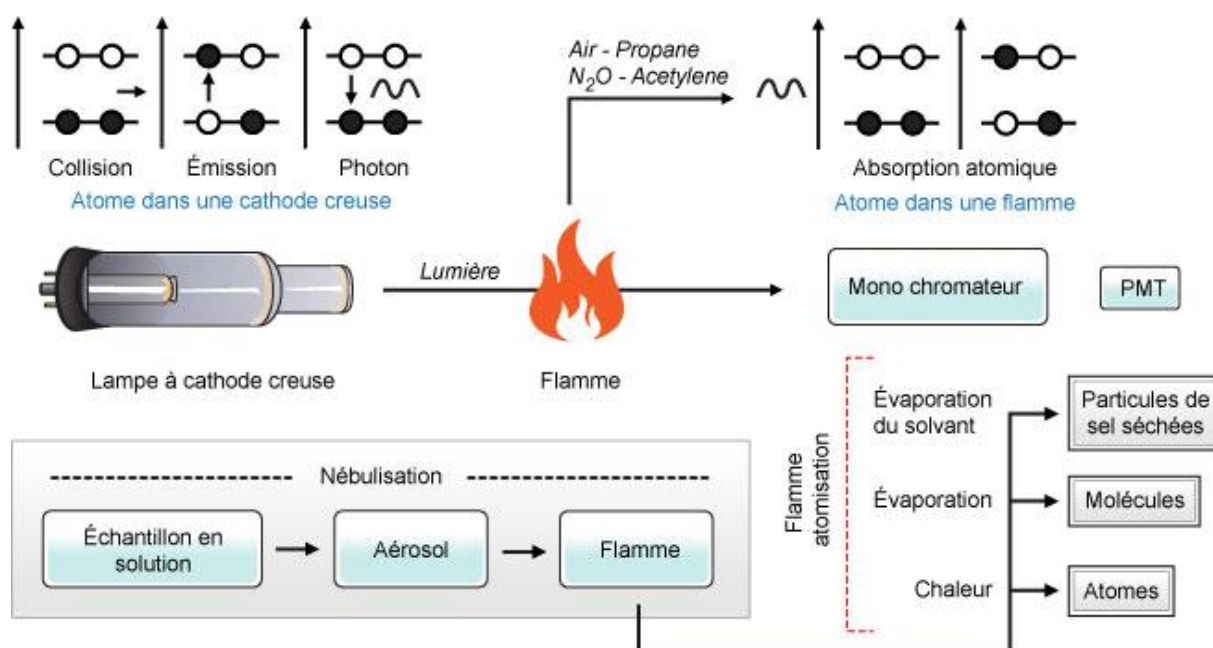


Figure III.12. Principe de spectrométrie d'absorption atomique (SAA) [33].

b) Protocoles

Les études d'adsorption de l'ion métallique Pb^{2+} par le latex **SDZ3** ont été réalisées *via* le procédé batch à équilibre en milieu aqueux à 25 °C. Dans une expérience typique, 0.5 mL de SDZ3 (correspondant à une masse de polymère de 25.5mg) est mélangé avec 25 mL de solution aqueuse de nitrate de plomb de concentration variant de (50 ppm-2000 ppm). Le mélange est agité dans un incubateur pendant 5 heures à 250 tpm à T=25°C pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Après centrifugation de la solution à 4500 tpm pendant 30 minutes ou sa filtration sur un filtre PTFE de porosité de 0.45 µm /0.22 µm, la quantité de cation résiduelle est mesurée par spectrométrie d'absorption atomique à flamme SAA (Perkin Elmer 700).

La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) de l'ion métallique par la dispersion de latex a été calculée par l'équation (3):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (3)$$

Avec C_0 (mg/L) est la concentration initiale de l'ion métallique, C_e (mg/L) est la concentration de l'ion à l'équilibre dans la solution, V (L) est le volume de la solution et M (g) est la masse du polymère (latex séché).

Pour l'étude cinétique, la concentration initiale d'ion Pb^{2+} utilisée est de 1000 ppm et le pH du milieu maintenu à 5.18. Le temps de contact de la solution d'adsorbat et de l'adsorbant a été varié de 15 mn à 24 heures à une vitesse d'agitation de 250 tpm ($T = 25^\circ C$).

L'effet du pH a été étudié pour des concentrations initiales de Pb^{2+} de 1000 ppm. Les valeurs du pH ont été variées de 1 à 5 en ajustant le pH de la solution d'ion métallique avec NaOH (0,1M) ou HCl (0,1M ou 0,5 M).

Chaque expérience a été répétée trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

III.7.2. Résultats et discussion

III.7.2.1. Effet du pH

Le pH est un paramètre important dans toute étude d'adsorption puisqu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

L'impact du pH initial des solutions de Pb^{2+} sur le processus d'adsorption a été examiné à $25^\circ C$ et pour une concentration initiale en Pb^{2+} égale à 1000 ppm. La gamme de pH étudiée est comprise entre 1 et 5. Pour des valeurs de pH plus élevée, l'ion de plomb (II) précipite sous forme de $Pb(OH)_2$.

La courbe d'évolution des capacités d'adsorption du latex SDZ3 en fonction du pH est présentée dans la figure III.13. Il apparaît clairement que la capacité d'adsorption est fortement dépendante du pH et augmente avec l'augmentation du pH dans la gamme de pH étudiée.

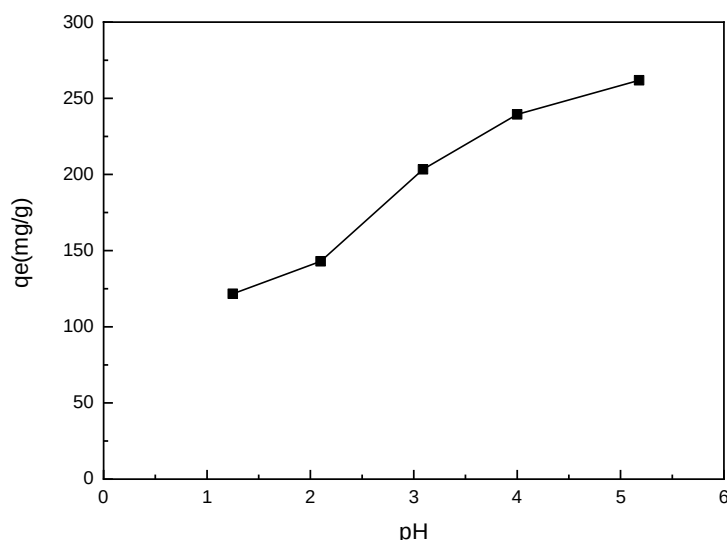


Figure III.13. Effet du pH sur la capacité d'adsorption des ions métalliques Pb (II) par SDZ3 à 25 °C.

Ce comportement peut s'expliquer par plusieurs facteurs :

- à pH fortement acide, nous pouvons nous attendre à ce que les ions H^+ rentrent en compétition avec les ions Pb^{2+} pour les sites d'adsorption existants induisant une diminution des capacités d'adsorption. Le comportement inverse sera envisagé au fur et à mesure que le pH de la solution augmente.
- En milieu très acide, le polymère poly[1.2.3]-triazole (SZD 3) subit une réaction de protonation entraînant la formation de cycles triazoliums chargés positivement (figure III.14). Par conséquent, les répulsions électrostatiques entre le polymère et l'ion Pb^{2+} seront favorisées induisant une diminution des capacités d'adsorption. À pH moins acide, les atomes d'azote et d'oxygène pourront favoriser les réactions d'adsorption et/ou de complexation grâce à leur paires d'électrons libres et créer des liaisons de coordination avec les ions Pb^{2+} selon des architectures de ligands mono, di ou trinuécléaires [10].

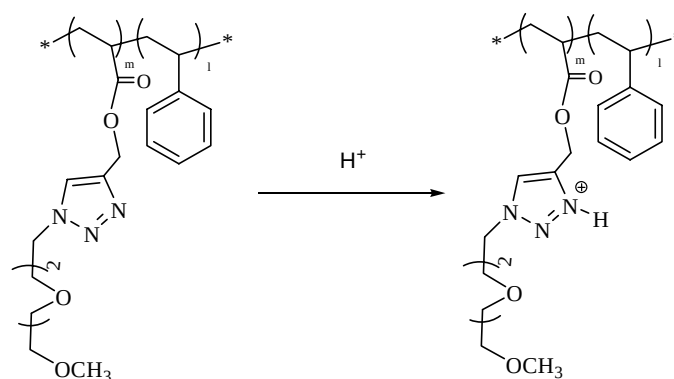


Figure III.14. Protonation du polytriazole en milieu fortement acide.

III.7.2.2. Isotherme d'adsorption

La capacité d'un adsorbant à capter les différents constituants d'un mélange est un facteur clé qui détermine la performance de la majorité des procédés d'adsorption. Il est ainsi essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [34].

Pour un système adsorbant-adsorbant donné, les quantités adsorbées à l'équilibre pour une température donnée sont déterminées par des isothermes d'adsorption régies par différents modèles mathématiques dont les plus communs sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

Le modèle de Langmuir suppose que : a) l'adsorption a lieu en couche monomoléculaire sur l'adsorbant, b) avec une seule molécule par site sans aucune interaction entre les molécules adsorbées et c) que les sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents. L'équation utilisée pour décrire l'isotherme de Langmuir est la suivante (4) :

$$q_e = \frac{C_e K_L q_m}{1 + C_e K_L} \quad (4)$$

Avec q_e (mg/g) est la quantité d'ion métallique adsorbée par l'absorbant à l'équilibre;

C_e (mg/L): la concentration de Pb (II) à l'équilibre en solution; q_m (mg/g): la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant correspondant à une couverture monocouche complète ;

K_L (L/mg): la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir;

La forme linéaire suivante de l'isotherme de Langmuir sera utilisée pour déterminer les différents facteurs de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (5)$$

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque la surface de l'adsorbant est hétérogène. Le modèle utilisé est empirique et considère la possible interaction entre les molécules. Il s'exprime par la relation (6) suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Où K_F (L/mg) est la constante de Freundlich et n est le facteur d'hétérogénéité qui est dans la gamme de 1 à 10 pour un processus d'adsorption favorable. Ces paramètres seront calculés par la forme linéarisée suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (7)$$

L'isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} par le latex SDZ3 à l'équilibre à 25 °C et pH=5,18 est présenté dans la figure III.15. La concentration initiale de l'ion Pb^{2+} a été variée dans la gamme 50-2000 mg /L.

On note que la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ion Pb^{2+} dans la solution aqueuse (C_e) jusqu'à atteindre l'équilibre.

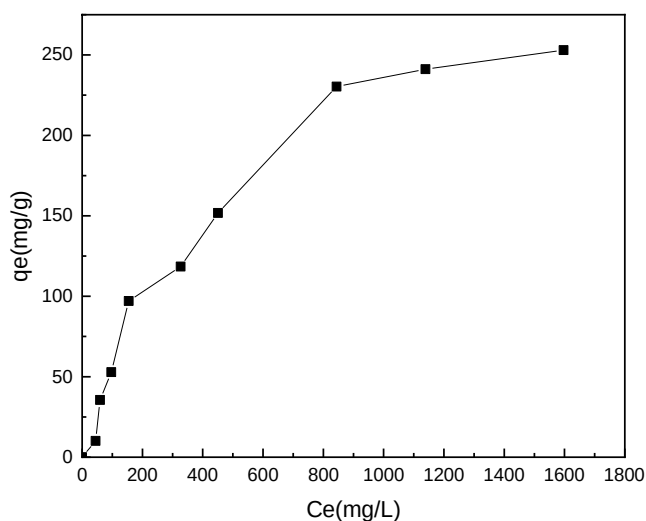


Figure III.15. Isotherme d'adsorption à l'équilibre de l'ion métallique Pb (II) par le latex SDZ3 à 25 °C.

Les formes linéarisées des modèles de Langmuir et Freundlich sont tracées dans la figure III.16 et les paramètres y référant sont regroupés dans le tableau III.5.

Les couples de valeurs de $(q_m; K_L)$ et $(K_F, 1/n)$ ont été déterminées à partir des pentes et des intersections des droites de Langmuir $(C_e/q_e = f(C_e))$ et Freundlich $(\ln q_e = f(\ln C_e))$, avec l'axe des ordonnées respectivement.

Il apparaît que les deux facteurs de corrélation R^2 pour le modèle de Langmuir et Freundlich sont supérieures à 0.95 ce qui laisse penser que le système étudié pour être décrit par les deux modèles. Le facteur R^2 du modèle de Langmuir semble toutefois légèrement meilleur, un mécanisme d'adsorption homogène en monocouche serait ainsi plus plausible.

Le facteur de séparation sans dimension R_L , considéré comme l'indicateur le plus fiable de la capacité d'adsorption d'un système, a été calculé à l'aide de l'équation suivante (8):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

K_L (L/g) est la constant de Langmuir, C_0 : concentration initiale en ion métallique (mg/L). Des valeurs de R_L inférieures à 1 et supérieures à 0 indiquent une adsorption favorable.

Les valeurs obtenues regroupées dans le tableau III.5 varient entre 0.2149-0.8415 ce qui est en bon accord avec une adsorption favorable des ions Pb^{2+} par le latex utilisé.

Tableau III.5. Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption d'ions Pb (II) par le latex SDZ3 à 25°C.

Langmuir				Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R_L rang	R^2	n	K_F (L/g)	R^2
344.82	0.001969	0.2149-0.8415	0.98091	1.6747	3.6950	0.9596

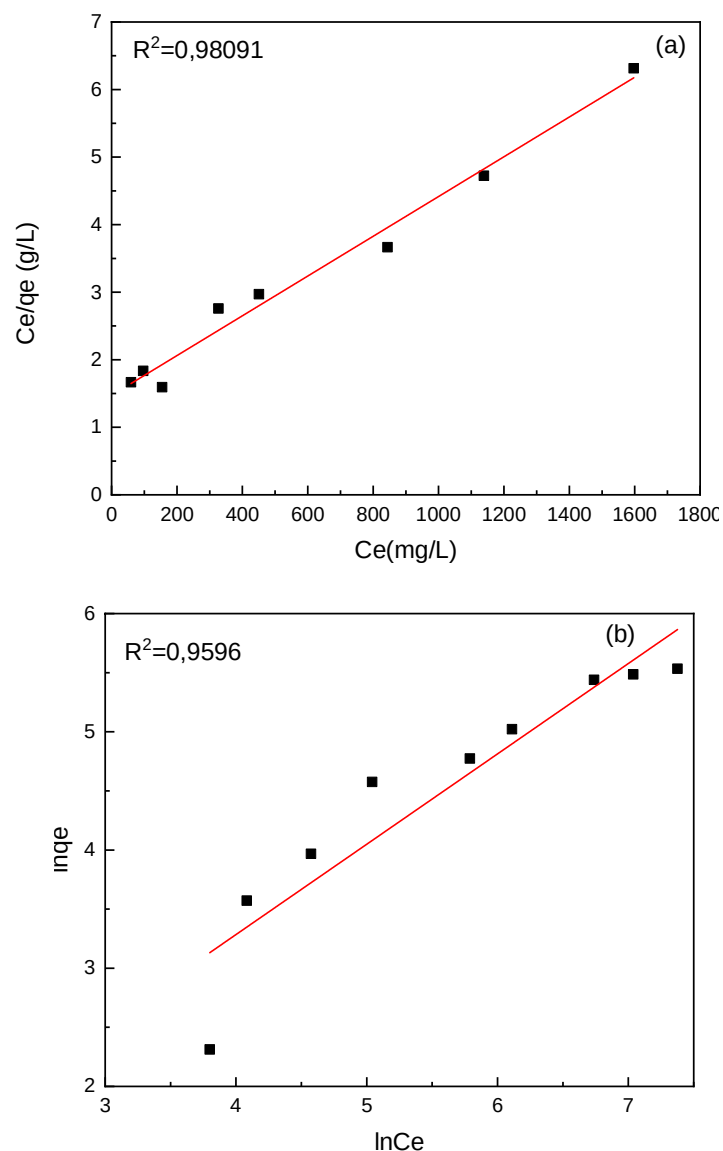


Figure III.16. Formes linéaires des Isothermes d'adsorption d'ion Pb (II) par le latex SDZ3

a) Langmuir et b) Freundlich.

Ce résultat très encourageant laisse penser que le latex synthétisé dans cette étude est potentiellement applicable comme adsorbant pour l'élimination de l'ion Pb^{2+} .

La capacité d'adsorption maximale obtenue pour ce polymère est bien plus supérieure à celles décrites dans la littérature pour d'autres matériaux polymères (tableau III.6).

Tableau III.6. Capacités d'adsorption maximales de divers adsorbants polymères décrits dans la littérature.

Adsorbants	Capacités d'adsorption à l'équilibre (mg/g) (Pb ²⁺)	Temps de l'équilibre (min)	pH	Réf
Chitosane immobilisé sur Bentonite	26.38	240	4	[35]
Perles magnétiques de poly(diméthacrylate d'éthylène glycol-1-vinyl-1,2,4-triazole)	193.8	-	5	[36]
Poly(2-hydroxy-4-acryloyloxybenzophénone)	150	300-360	6	[37]
Polymères carboxyméthyl β -cyclodextrine et polyéthylène glycol β cyclodextrine	18.7-23.1	45-60	5.5	[38]
Charbon actif de polypyrrole	50	120	5.5	[39]
Polyamine-polyurée modifié par le dianhydride pyromellitique	109.9	120	6	[40]
Microsphères de Poly méthylacrylate de glycidyl fonctionnalisées par des unités 4-acide 1,2,3-triazole	66.9	300	5	[41]
Latex SDZ3	344.82	300	5.18	Ce travail

III.7.2.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de l'ion Pb²⁺ a été étudiée pour une concentration de 1000 ppm à pH = 5,18 et à 25 °C. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.17.

On note que la cinétique d'adsorption est relativement rapide et que l'équilibre a été atteint après environ 300 min. Ce résultat est en accord avec les données rapportées pour l'adsorption d'ions métalliques par les polymères pour lesquels des temps d'équilibre similaires ont été décrits [37],[41] .

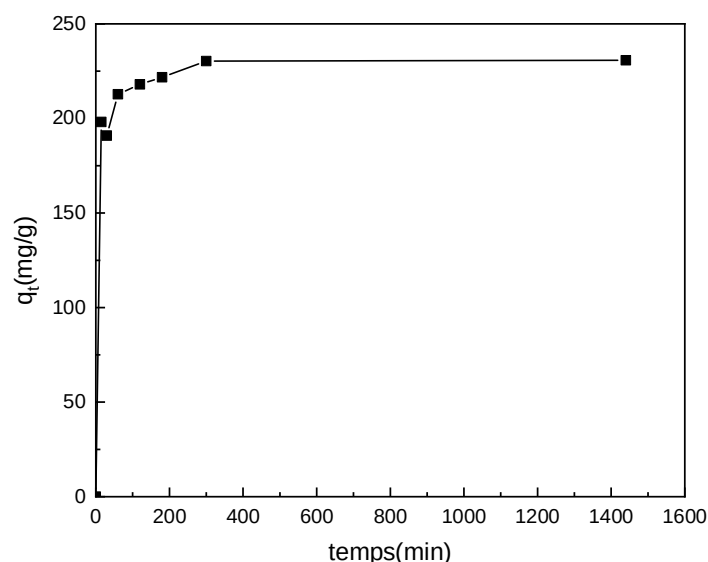


Figure III.17. Cinétique d'adsorption de Pb^{2+} par le latex SDZ3 à 25°C.

Afin de définir le mécanisme contrôlant l'adsorption, il est commun de corréler les données expérimentales avec les nombreux modèles cinétiques existants. Nous avons utilisé dans ce travail les modèles de pseudo-premier ordre et de second ordre représentés par les équations respectives (9) et (10) suivantes:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

Avec q_t (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant (min); q_e ($mg \cdot g^{-1}$): la capacité d'adsorption à l'équilibre, k_1 (min^{-1}) et k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) sont les constantes de vitesse pour les modèles de pseudo-premier ordre et de second ordre, respectivement.

Les paramètres cinétiques déterminés pour ces modèles sont rassemblés dans le tableau III.7 et les courbes correspondantes sont représentées dans la (figure III.18).

On constate que le coefficient de corrélation (R^2) de la cinétique de second ordre est quasiment égal à 1. De plus, la valeur de capacité d'adsorption à l'équilibre q_e calculée à partir de la pente de la droite relative à l'équation de second ordre ($t / q_t = f(\text{temps})$) est cohérente avec la valeur expérimentale obtenue. Il est ainsi clair que l'ordre de la cinétique d'adsorption

de l'ion Pb^{2+} par le latex SDZ3 est égal à 2 et est en faveur d'un mécanisme de type chimisorption.

Tableau III.7. Paramètres cinétique de l'adsorption d'ion Pb^{2+} par le latex SDZ3.

$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Second ordre		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2
230.78	0.014	30.77	0.7911	0.00097	232.55	0.9999

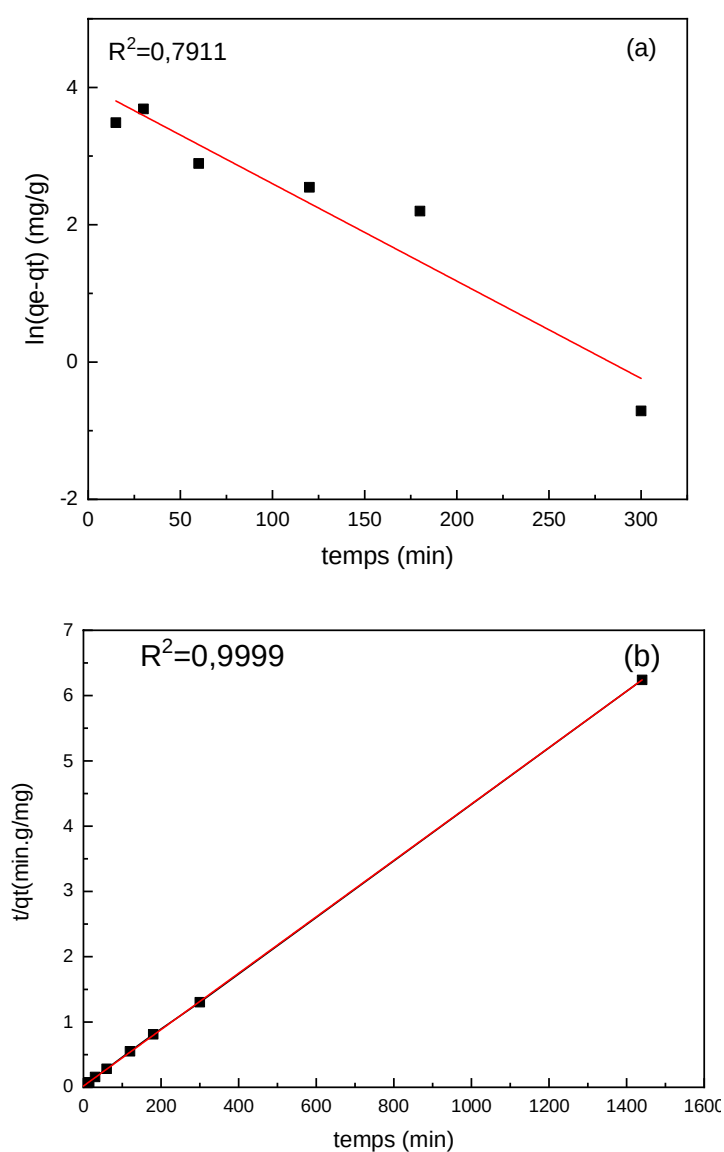


Figure III.18. (a) Cinétique Pseudo premier- ordre et (b) cinétique de second ordre pour l'adsorption de Pb^{2+} par le latex SDZ3 à 25°C.

III.8.Conclusion

Deux monomères triazoliques à chaîne PEG ont été utilisés en polymérisation en émulsion avec le styrène via un processus batch sans l'ajout de tensioactif afin de produire des particules de latex fonctionnalisées par des résidus triazoliques. Nous avons montré que ces monomères présentaient une activité de surfaces importantes puisqu'ils permettaient de réduire sensiblement la taille des particules de latex en comparaison au polystyrène préparé dans les mêmes conditions. Toutefois en raison de leur caractère partiellement hydrophile, nous avons montré à travers une étude RMN-¹H et par la mesure des mobilités électrophorétiques des latex obtenus, la formation concomitante d'homopolymère polytriazolique.

Nous avons par ailleurs mis en évidence l'effet de la substitution par le deutérium sur la morphologie, la taille et la composition des particules de polymères. A l'inverse de ce qui a été attendu, le procédé shot-growth a conduit à la formation d'une quantité élevée de polyélectrolytes au lieu des structures core-shell souhaitées.

L'évaluation de la capacité d'un des latex préparés (SDZ3) pour l'adsorption de l'ion Pb (II) en solution aqueuse a été étudiée en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Les résultats obtenus montrent clairement le potentiel très prometteur de ce polymère comme support solide pour l'assainissement d'ions Pb (II) en milieu aqueux. Des études complémentaires sont envisagées afin d'appréhender l'effet des conditions externes comme la concentration des électrolytes, la température, la présence d'ions secondaires

Références

- [1] F. Hoffman and K. Delbrück, "brevet Allemand."255,129, 1912.
- [2] R. P. Dinsmore, "Synthetic rubber and method of making it." U.S.Patent, 1,732,795, 1929.
- [3] M. Luther and C. Heuck, *brevet Allemand. 558,890; 1927; US Pat. 1 864 078; 1928, 1932.*
- [4] W. H. Starck and H. Freudenberg, U.S. Patent, 2,227,163, 09-Jun-1940.
- [5] J. M. Asua, "Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments," *J. Polym. Sci. Chem.*, vol. 42, p. 1025–1041, 2004.
- [6] B. Zhao and J. Deng, "Emulsion Polymerization of Acetylenics for Constructing Optically Active Helical Polymer Nanoparticles Emulsion Polymerization of Acetylenics for Constructing," *Polymer.Rev*, vol. 57, p. 119–137, 2017.
- [7] S. Jiang, A. Van Dyk, A. Maurice, J. Bohling, D. Fasano, and S. Brownell, "self-assembly for coating applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, p. 3792–3807, 2017.
- [8] G. Clouet and P. Chaffanjon, "Rate Constants in the Free- Radical Polymerization of Perdeuterated Styrene," *J. Macromol. Sci.Chem*, vol. 27, p. 193–212, 1990.
- [9] M. Chainey, J. Hearn, and M. C. Wilkinson, "Preparation of Overcoated Polymer

- Latices by a ‘ Shot Growth ’ Technique,” *J Br. polym*, no. September, p. 132–136, 1981.
- [10] A. Z. M. Badruddoza, A. S. H. Tay, P. Y. Tan, K. Hidajat, and M. S. Uddin, “Carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, p. 1177–1186, 2011.
- [11] G. Odian, *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, 2004.
- [12] R. G. Gilbert, *Emulsion polymerization: a mechanistic approach*. Academic Pr, 1995.
- [13] A. Elaissari, *Colloidal polymers: synthesis and characterization*, vol. 115. CRC press, 2003.
- [14] A. M. van Herk, *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*. John Wiley & Sons, 2013.
- [15] J.-C. Daniel and C. Pichot, *Les latex synthétiques: élaboration,, propriétés, applications*. Lavoisier, Tec and Doc, 2006.
- [16] C. S. Chern, “Emulsion polymerization mechanisms and kinetics,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 5, p. 443–486, 2006.
- [17] Q. M. Du Sorbier, “Synthèse par polymérisation en émulsion d’objets hybrides dans le système silice/latex: Application à la granulation par voie colloïdale de l’alumine.” thèse de doctorat, Université de Limoges, 2016.
- [18] W. D. Harkins, “A general theory of the mechanism of emulsion polymerization1,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, no. 6, p. 1428–1444, 1947.
- [19] C. P. Roe, “Surface chemistry aspects of emulsion polymerization,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 60, no. 9, p. 20–33, 1968.
- [20] R. M. Fitch, “The homogeneous nucleation of polymer colloids,” *Br. Polym. J.*, vol. 5, no. 6, p. 467–483, 1973.
- [21] R. M. Fitch and C. H. Tsai, “Particle formation in polymer colloids, III:articles by a homogeneous nucleation theory,” in *Polymer colloids*, Springer, 1971, p. 73–102.
- [22] F. K. Hansen and J. Ugelstad, “Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation,” *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 16, no. 8, pp. 1953–1979, 1978.
- [23] J. Ugelstad and F. K. Hansen, “Particle nucleation in emulsion polymerization. II. Nucleation in emulsifier-free systems investigated by seed polymerization,” *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 17, no. 10, p. 3033–3045, 1979.
- [24] F. K. Hansen and J. Ugelstad, “Particle nucleation in emulsion polymerization. III. Nucleation in systems with anionic emulsifier investigated by seeded and unseeded polymerization,” *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 17, no. 10, p. 3047–3067, 1979.
- [25] C. R. Wilke and P. Chang, “Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions,” *AIChE J.*, vol. 1, no. 2, p. 264–270, 1955.
- [26] R. J. Hunter, “Zeta potential,” in *Colloid Science*, Academic Press New York, 1981.
- [27] D. Duracher, F. Sauzedde, A. Elaissari, A. Perrin, and C. Pichot, “Cationic amino-containing N -isopropyl- acrylamide – styrene copolymer latex particles : 1-Particle size and morphology vs . polymerization process,” *Colloid Polym Sci*, vol. 276, p. 219–231, 1998.
- [28] H. Ni, Y. Du, G. Ma, M. Nagai, and S. Omi, “Mechanism of Soap-Free Emulsion Polymerization of Styrene and 4-Vinylpyridine : Characteristics of Reaction in the Monomer Phase , Aqueous Phase , and Their Interface,” *Macromolecules*, vol. 34, p. 6577–6585, 2001.
- [29] K. M. Ho, W. Y. Li, C. H. Wong, and P. Li, “Amphiphilic polymeric particles with core – shell nanostructures : emulsion-based syntheses and potential applications,” *Colloid Polym Sci*, vol. 288, p. 1503–1523, 2010.

- [30] H. Kawaguchi, F. Hoshino, and Y. Ohtsuka, "Soap-free emulsion copolymerization of styrene with N-acryloylpyrrolidine and features of the resulting latices," *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, vol. 7, p. 109–114, 1986.
- [31] G.L. Shoaf and G. W. Poehlein, "Kinetics of Emulsion Copolymerization with Acrylic Acids," *J Appl Polym Sci*, vol. 42, p. 1213–1237, 1991.
- [32] G. L. Shoaf and G. W. Poehlein, "Kinetics of Emulsion Copolymerization with Acrylic Acids," *J Appl Polym Sci*, vol. 42, p. 1239, 1991.
- [33] "http://www.cima.ualg.pt/piloto/UVED_Geochimie/UVED/site/html/1/1-3/1-3-2/1-3-2-4.html."
- [34] L.-M. Sun, F. Meunier, N. Brodu, and M.-H. Manero, "Adsorption-Aspects théoriques," *Tech. l'ingénieur*, 2016.
- [35] C. M. Futralan, C.-C. Kan, M. L. Dalida, K.-J. Hsien, C. Pascua, and M.-W. Wan, "Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 2, p. 528–536, 2011.
- [36] L. Uzun, A. Kara, B. Osman, E. Yilmaz, N. Beşirli, and A. Denizli, "Removal of heavy-metal ions by magnetic beads containing triazole chelating groups," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, no. 4, p. 2246–2253, 2009.
- [37] R. M. Zalloum and M. S. Mubarak, "Chelation properties of poly (2-hydroxy-4-acryloyloxybenzophenone) resins toward some divalent metal ions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, p. 3180–3184, 2008.
- [38] A. F. El-Kafrawy, S. M. El-Saeed, R. K. Farag, H. A.-A. El-Saied, and M. E.-S. Abdel-Raouf, "Adsorbents based on natural polymers for removal of some heavy metals from aqueous solution," *Egypt. J. Pet.*, vol. 26, no. 1, p. 23–32, 2017.
- [39] A. A. Alghamdi, A.-B. Al-Odayni, W. S. Saeed, A. Al-Kahtani, F. A. Alharthi, and T. Aouak, "Efficient Adsorption of Lead (II) from Aqueous Phase Solutions Using Polypyrrole-Based Activated Carbon," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 12, p. 2020, 2019.
- [40] C. Ozer, F. Boysan, and M. Imamoglu, "Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) ions onto polyamine-polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride: kinetic, isotherm and thermodynamic studies," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 24, p. 11173–11183, 2015.
- [41] S. Yuan, J. Zhang, Z. Yang, S. Tang, B. Liang, and S. O. Pehkonen, "Click functionalization of poly (glycidyl methacrylate) microspheres with triazole-4-carboxylic acid for the effective adsorption of Pb (II) ions," *New J. Chem.*, vol. 41, no. 14, p. 6475–6488, 2017.

Chapitre IV

Polymérisation en dispersion du MMA

IV.1. Introduction

La nanochimie a suscité un engouement croissant de la communauté scientifique durant ces dernières années en raison des potentialités très larges des nanoparticules dans les nouveaux domaines technologiques en particulier le diagnostic médical [1]–[5], l'environnement et la catalyse. Dans ce contexte, divers procédés ont été développés pour la synthèse de particules de polymères monodisperses de taille nanométrique tels que les polymérisations en microémulsion et / ou miniémulsion [6],[7]. Cependant, ces deux méthodes sont souvent peu appropriées pour la production de produits commerciaux à grande échelle en raison de la nécessité d'équipements spécifiques permettant des mélanges sous haute énergie comme l'ultrasonication ou l'homogénéisation à haute pression [8],[9].

Par conséquent, le développement de procédés simples à basse énergie pour la fabrication de nanoparticules polymériques est nécessaire.

Hormis la polymérisation en émulsion développée dans le chapitre précédent, la polymérisation en dispersion constitue une méthode alternative permettant de préparer des particules colloïdales monodisperses via un processus batch. Au début de la polymérisation en dispersion, tous les ingrédients, c'est-à-dire le monomère, l'initiateur et le stabilisant sont dissous de façon homogène dans le milieu réactionnel qui est souvent à base de solvants non toxiques tels que l'eau ou un mélange hydroalcoolique. Au fur et à mesure que la réaction de polymérisation progresse, des particules de polymères insolubles se forment et la polymérisation se poursuit dans un système hétérogène.

Très peu de travaux portant sur l'élaboration de microsphères polymères fonctionnelles préparées par copolymérisation en dispersion sont décrits dans la littérature. Cela est probablement dû à la nature complexe des mélanges de monomères utilisés. En effet, dans ce procédé, chaque nouveau rapport de monomère doit être traité comme un nouveau système de polymérisation (chaque monomère peut polymériser à des vitesses différentes en raison des rapports de réactivités différents, et peut aussi nucléer individuellement dans la réaction de copolymérisation en dispersion). De plus, l'accès à des microsphères polymères monodisperses avec un contrôle de la taille des particules et une distribution de taille étroite est souvent un défi à relever.

Dans la continuité de nos travaux, il nous a paru intéressant d'utiliser le mode de polymérisation en dispersion, éco-compatible, pour préparer les particules chélatantes. En

effet, sur la base des résultats obtenus en polymérisation en émulsion (chapitre 3) et en raison de l'hydrosolubilité des monomères chélatants décrits précédemment du fait de la présence des chaînes PEG, nous pensons que ce procédé peut être adapté à ce type de monomères. Le méthacrylate de méthyle (MMA) a été utilisé comme monomère de base en raison du caractère biocompatible de son polymère correspondant qui est largement utilisé pour des applications biomédicales.

Toutefois, la nature complexe du procédé de polymérisation, nous a conduit à mener au préalable une étude préliminaire sur le comportement du méthacrylate de méthyle (MMA) dans ce procédé. L'objectif étant d'établir les conditions appropriées pour la préparation de particules de PMMA monodisperses par méthodes combinées de polymérisation en dispersion et de polymérisation en émulsion en utilisant des solutions aqueuse de méthanol comme milieu de polymérisation. L'influence de facteurs importants, à savoir les rapports méthanol/eau, les concentrations du stabilisant PVP et les concentrations de l'initiateur soluble dans l'huile ou soluble dans l'eau (AIBN et persulfate de potassium, respectivement) sur la taille des particules, la distribution des tailles et la conversion de polymérisation a été étudiée. La morphologie a été caractérisée par microscopie électronique à balayage.

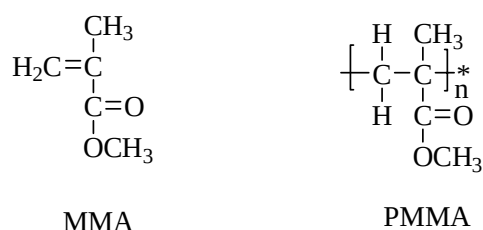


Figure IV.1. Structure de MMA et PMAA.

IV.2. Polymérisation en dispersion

IV.2.1. Définition

La polymérisation en dispersion a été développée pour la première fois dans les années 1950 pour répondre à un besoin de technologies de revêtements non aqueux pour les peintures automobiles [10].

Elle permet de produire des microsphères de polymères de taille micronique dans la gamme de 1 à 10 μm , difficilement accessibles par d'autres procédés de polymérisations hétérogènes et ce, en une seule étape avec une distribution de taille étroite. Ces microsphères sont utilisées

comme matériaux avancés dans des technologies de l'information et pour des applications électriques, microélectroniques, biochimiques et biomédicales [11]–[13].

A la différence de la polymérisation en émulsion ou en suspension, la polymérisation en dispersion est initiée dans un milieu homogène comportant un monomère qui est complètement miscible avec ce milieu et dans lequel un stabilisant polymérique est initialement dissous [14]. Le milieu devient au fur et à mesure hétérogène en raison de la formation des particules de polymères colloïdaux insolubles dans le solvant [15].

Ces particules de polymère sont stabilisées stériquement par le polymère stabilisant qui joue un rôle crucial dans le processus de polymérisation en dispersion notamment en contrôlant la taille des particules et la stabilité colloïdale du système. Il s'adsorbe ou s'incorpore à la surface des particules de polymères précipités nouvellement formées et agit comme un stabilisateur stérique comme schématisé dans la figure IV.2.

Contrairement à la polymérisation en émulsion (aqueuse), la vitesse de réaction ne dépend pas du nombre de particules initiales formées, mais dépend plutôt des concentrations de monomère et d'initiateur et de leur partage entre les deux phases.

La polymérisation en dispersion peut être conduite aussi bien dans un milieu dispersant (solvant) non polaire tel que les hydrocarbures ou dans un solvant polaire (le plus souvent des mélanges hydroalcooliques) [10],[16].

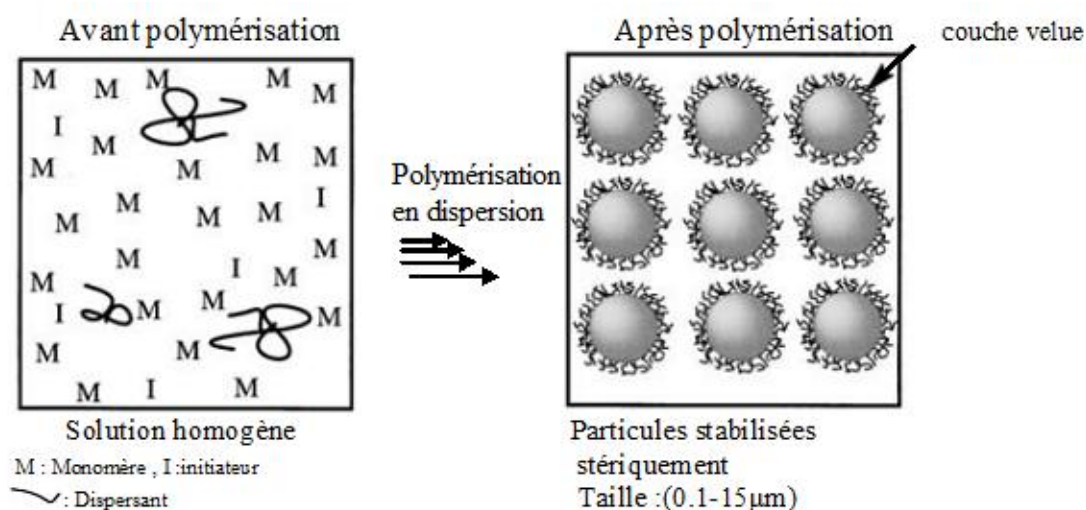


Figure IV.2. Description schématique de la polymérisation en dispersion [17].

IV.2.2.Mécanisme

La polymérisation en dispersion est souvent décrite comme une polymérisation par précipitation en présence d'un stabilisant stérique [16],[18]. Le milieu initial est homogène et constitué d'un monomère, d'un solvant (polaire ou apolaire) solubilisant ce dernier et précipitant le polymère, d'un stabilisant stérique et d'un amorceur. Après décomposition thermique de l'amorceur, la précipitation de l'oligomère formée conduit à un milieu hétérogène. Celui-ci est alors constitué du sérum et de particules polymères recouvertes par le stabilisant.

Ce procédé étant relativement peu traité au niveau académique, on ne trouve que très peu de propositions de mécanismes. La contribution d' El-Aasser et Cawse est toutefois la plus rapportée qui consiste en le mécanisme de polymérisation suivant [19],[20] (schéma IV.1) :

- Avant la polymérisation, le mélange réactionnel se dissout complètement dans la phase continue.
- Lorsque le mélange réactionnel est chauffé, des radicaux libres sont formés par décomposition de l'initiateur et se développent en phase continue pour produire des oligoradicaux (oligomères linéaires), des polymères et / ou des copolymères greffés. La solubilité de ces polymères est fonction de leur masse moléculaire (MW) et de la composition des copolymères greffés. Les polymères de masse supérieure à une certaine valeur critique précipitent et commencent à coaguler pour former des particules instables.
- Intervient ensuite la nucléation homogène par agrégation et stabilisation stérique des particules par le stabilisant (le plus souvent le polyvinylpyrrolidone PVP).
- Le point critique a lieu lorsque toutes les particules contiennent suffisamment de chaînes de polymère stabilisant à la surface pour fournir une stabilité colloïdale.
- Après ce point, aucun nouveau nuclei ou particule n'est formé et les particules peuvent croître à la fois par la capture diffusive d'oligomères et la coagulation de très petites particules instables (nucleis, précurseurs) produites dans la phase continue et par la polymérisation du monomère présent dans les particules jusqu'à sa totale consommation. Le nombre total de ces particules stabilisées stériquement reste constant de sorte que leur taille ne soit fonction que de la quantité de polymère produite.

- Au final un latex de particules stabilisées est obtenu.

Au contraire de la polymérisation en émulsion aqueuse offrant la possibilité de polymériser une large gamme de monomères hydrophobes, la polymérisation en dispersion aqueuse est adaptée à peu de monomères puisque ces derniers sont peu nombreux à être hydrosolubles tout en donnant des polymères hydrophobes. Ainsi la majorité des travaux qui portent sur la polymérisation radicalaire en dispersion aqueuse décrivent la synthèse de microgels thermosensibles à base d'acrylamide, N-isopropylméthacryl amide, acroléine, méthacrylate de 2- hydroxyéthyle ou de 2-hydroxypropyle.

Enfin, il est à noter que la taille des particules dans la polymérisation en dispersion est régie essentiellement par la température de polymérisation, les concentrations de monomère et d'amorceur, et le type et la concentration du stabilisant. La solvabilité du milieu de polymérisation influence aussi fortement la taille des particules produites.

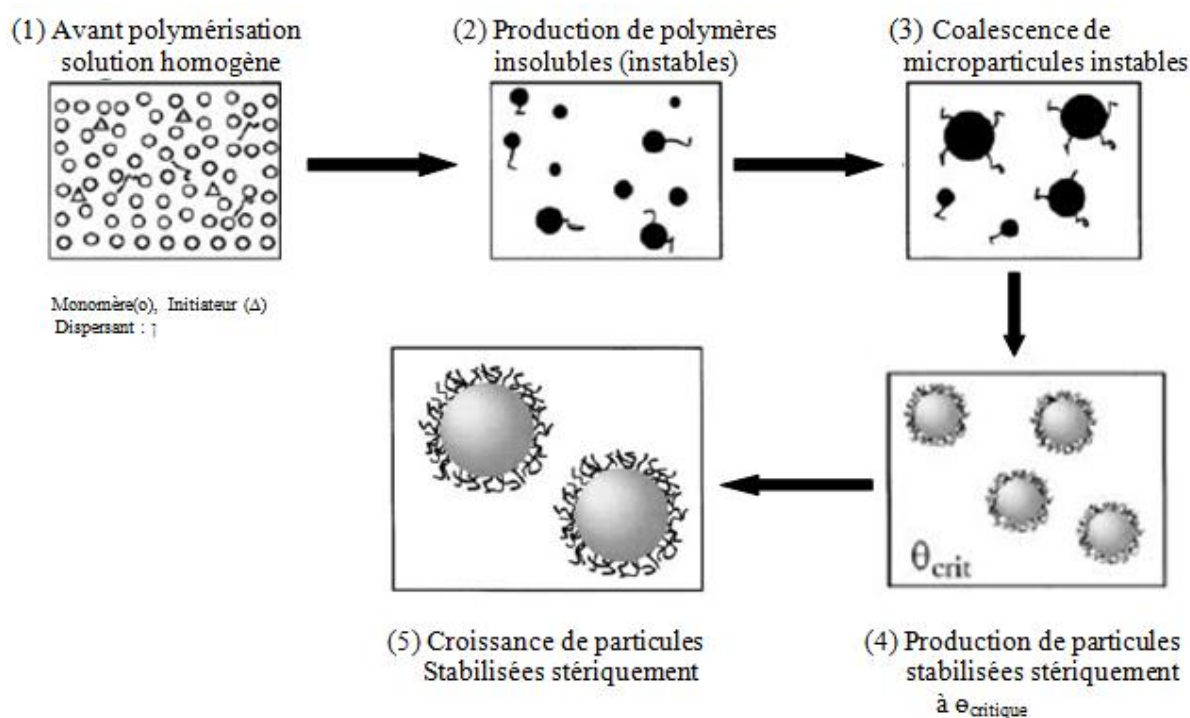


Schéma IV.1. Modèle schématique pour la nucléation et la croissance des particules stabilisées stériquement en polymérisation en dispersion [17].

IV.3. Caractérisation des particules de PMMA

- **DLS-Zétamétrie**

La distribution de taille des particules de PMMA a été analysée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en utilisant un Zeta sizer (Nano ZS, Malvern instruments, Université Claude Bernard, Lyon1). Les mesures ont été répétées trois fois.

- **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage MEB, ou « Scanning Electron Microscopy » SEM, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Son fonctionnement est fondé sur les différentes interactions possibles entre les électrons produits au niveau d'une cathode (faisceau incident d'électrons primaires) et la surface d'un matériau. Lors de l'interaction du faisceau primaire d'électrons avec l'échantillon, le matériau peut répondre de différentes façons en émettant des électrons primaires rétrodiffusés sans perte d'énergie (par interaction élastique), des électrons dits « secondaires » lorsqu'une partie de l'énergie a été transmise au matériau, des électrons Auger ou encore en émettant des ondes sous la forme de rayon X ou de rayonnement lumineux (cathodo-luminescence). Le mode le plus standard en imagerie MEB consiste à détecter les électrons secondaires. La quantité d'électrons secondaires émis dépend de la topologie de la surface et permet d'établir un contraste en fonction de l'angle que fait la surface locale avec le faisceau d'électrons incidents. On peut ainsi avoir une image du relief de la surface observée.

Les morphologies des particules de polymère ont été analysées avec un appareil MEB de type (SEM, FEI QUANTA 250 FEG), Université Claude Bernard, Lyon1. Une goutte d'échantillon dilué a été déposée sur un support plat en acier et séchée à température ambiante. L'échantillon est recouvert sous vide par pulvérisation cathodique avec 10 nm de cuivre et analysé sous une tension d'accélération de 10 kV.

IV.4. Protocole de synthèse des particules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Les réactions de polymérisation du méthacrylate de méthyle (MAA, Sigma-Aldrich) par procédé de polymérisation en dispersion ont été réalisées en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) de masse moléculaire 360,000 g/mol (PVP K-90, Fluka® Analytical) comme stabilisant et de types d'amorceurs le persulfate de potassium (KPS, Sigma-Aldrich) et le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Acros Organics).

Elles ont été conduites dans un appareil (Rodieys Tech) équipé de cinq ballons bicol de 50 mL munis chacun d'un agitateur mécanique et de turbines à pales inclinées (figure IV.3). La température a été contrôlée à 60 °C et la rotation maintenue constante à 100 tours/minute.

L'impact des paramètres suivants (type d'initiateurs, rapport méthanol / eau et concentration du PVP) sur la taille, la distribution des tailles, le taux de conversion et la morphologie des particules de PMMA a été étudié pour des formulations à 10% en poids de méthacrylate de méthyle (MMA) (par rapport au solvant).

Dans un premier temps, 0,5 à 4 wt% de PVP (par rapport au solvant) a été dissous dans un mélange méthanol / eau de rapport volumique variant de 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 à 0/100. Par la suite, le MMA contenant 0.5 à 4wt% d'AIBN ou de KPS (par rapport au MMA) est versé dans le mélange puis la température est augmentée à 60 °C pour polymériser pendant 24 h.

Les taux conversion ont été déterminés par méthode gravimétrique à partir des teneurs finales en polymère (g / g de latex).



Figure IV.3. Réacteur de polymérisation.

IV.5. Résultats et discussion

Nous nous sommes attelés dans ce travail à évaluer l'impact de différents paramètres expérimentaux, à savoir la composition du milieu dispersif, la concentration du stabilisant, le type et la concentration de l'initiateur sur la stabilité colloïdale, la taille des particules PMMA, la distribution de leur taille et le taux de conversion. Les analyses MEB, DLS et gravimétrie ont été utilisées pour appréhender ces propriétés.

IV.5.1. Effet du solvant

La polarité du milieu dispersant d'un processus de polymérisation en dispersion est un paramètre important qui contrôle la taille moyenne et la monodispersité des particules finales. Nous avons utilisé dans ce travail, un mélange méthanol / eau de rapport volumique variable comme milieu dispersant, les autres paramètres expérimentaux étant constants.

L'utilisation de l'AIBN comme initiateur conduit aux résultats présentés dans le tableau IV.1. La taille des particules de PMMA, la distribution de leur taille et le pourcentage de conversion sont donnés en fonction des rapports méthanol / eau.

Tableau IV.1. Effets des rapports méthanol / eau sur la taille moyenne des particules colloïdales de PMMA (MMA 10 wt%, PVP 1wt%, AIBN 1wt%).

Rapport Méthanol/eau	Taille moyenne ^a (nm)	distribution de la taille ^b	Taux de conversion (%)
100/0	453.0	Polydisperse	58.2
70/30	2081.0	Polydisperse	53.1
50/50	760.2	Monodisperse	91.4
30/70	317.0	Monodisperse	72.0
0/100	186.4	Polydisperse	27.7

^aobtenu à partir du mode intensité. ^b obtenu à partir de la valeur de l'indice de polydispersité.

Les résultats montrent que la taille des particules de PMMA diminue avec la diminution de la teneur en méthanol. À haute teneur en méthanol (rapports 100/0 et 70/30) ou dans l'eau (0/100), une large distribution de taille ou des particules polydisperses sont obtenues [21],[22]. En effet, bien que les particules de PMMA préparées dans le méthanol pur aient été dominées par des petites particules de taille de 453 nm, des grosses particules de taille supérieure à 5 µm ont également été obtenues. En utilisant une plus faible teneur en méthanol notamment pour des rapports de (50/50) et (30/70), des particules de PMMA monodisperses et de plus petite taille d'environ 760 et 317 nm ont été obtenues, respectivement. Cela est probablement lié au facteur solubilité dans le mélange de solvants utilisé.

Le paramètre de solubilité d'Hildebrand est usuellement considéré comme une estimation numérique du degré d'interaction entre les matériaux et une indication de leur solubilité. Il est défini par l'équation suivante [23]:

$$\delta = (E_{\text{coh}})^{1/2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} - RT}{V_m} \quad (1)$$

Où E_{coh} est la densité d'énergie cohésive; ΔH_{vap} est la chaleur de vaporisation; R est la constante de gaz parfait; T est la température absolue; et V_m est le volume molaire.

Pour notre système, les paramètres de solubilité du MMA, du méthanol et de l'eau sont respectivement égaux à 9.25, 14.47 et 23.37 (cal / cm³)^{1/2} [22], [24], [25]. Alors que l'eau est un mauvais solvant pour le MMA, il est connu pour être un bon solvant pour le PVP.

En polymérisation en dispersion, les particules primaires sont générées à partir de la précipitation d'espèces oligomères relativement larges, qui évoluent progressivement en microsphères en absorbant les oligomères et les monomères à partir du milieu réactionnel [26],[27]. Afin de produire des particules finales monodisperses, une courte période de nucléation et une croissance uniforme de ces particules primaires sont nécessaires.

Avec l'augmentation de la teneur en eau (50/50), le taux de nucléation du MMA et le taux d'adsorption du PVP sur les particules de PMMA augmenteraient, conduisant ainsi à des particules plus petites. Suite à une augmentation supplémentaire de la teneur en eau (30/70), le mélange de polymérisation (méthanol / eau / MMA) devient hétérogène. Le monomère et le milieu aqueux se séparent en deux phases distinctes induisant un changement du mécanisme de polymérisation.

J.N Gavgani et al. ont noté de la même manière qu'une diminution de la teneur en méthanol du milieu hydroalcoolique à 50%, donne lieu à une solution trouble de monomère (styrène) contenant de l'AIBN et du PVP. Le mécanisme de polymérisation a changé en polymérisation en émulsion [24].

Dans notre cas, l'état hétérogène s'est produit pour un rapport méthanol /eau de 30/70 probablement en raison du caractère plus hydrophile du monomère MMA utilisé. En agitant à vitesse modérée tout au long de la réaction, les gouttelettes de MMA contenant de l'AIBN

stabilisé par le PVP peuvent se disperser dans le milieu et contribuent à la formation et à la croissance des particules primaires. Les radicaux d'AIBN et les sites de polymérisation se trouvent donc principalement dans les microgouttelettes de monomère [28],[29].

Un autre fait important du mécanisme de polymérisation est que le processus de nucléation dans la polymérisation en émulsion est plus élevé que dans la polymérisation en dispersion en raison de la diminution de la solubilité du monomère et des oligoradicaux dans ce dernier processus. Un plus petit nombre de noyaux primaires est ainsi obtenu en polymérisation en dispersion par rapport au processus de polymérisation en émulsion conduisant à une augmentation du diamètre des particules finales de semence en polymérisation en dispersion.

Cette hypothèse (mécanisme de polymérisation en dispersion pour mélange méthanol/eau 50/50 et mécanisme de polymérisation en émulsion pour le rapport méthanol/eau 30/70) est appuyée par les particules obtenues de petite taille (317 nm) pour ce dernier système, qui s'étendent dans la région des tailles de particules qui peuvent typiquement être préparées par polymérisation en émulsion [21].

La conversion de polymérisation du PMMA préparé en utilisant un mélange méthanol/eau (50/50) a atteint 91%. Lorsque le milieu de polymérisation est un meilleur solvant pour le monomère ou le polymère, la longueur de chaîne critique de l'oligomère, qui peut être dissous dans le milieu, devient plus longue. Par conséquent, la conversion dans le mélange méthanol/eau (50/50) est plus élevée que dans méthanol/eau (30/70). Cependant, au-dessus de 50% de méthanol, la solubilité du PVP est réduite, ce qui conduit à une diminution de la stabilité des particules de polymères formées. Les particules instables induisent la fin de l'étape de nucléation et par conséquent à une diminution de la conversion.

Les morphologies des particules de PMMA préparées analysées par MEB sont illustrées dans la figure IV.4. À partir des images MEB, on voit clairement que la taille du PMMA a diminué de façon substantielle lors de la diminution de la teneur en méthanol. Une teneur élevée en méthanol (100/0 et 70/30) conduit à des particules de PMMA avec une large distribution de taille et une rugosité de surface alors qu'une teneur en méthanol plus faible (50/50 et 30/70) conduit à des particules monodisperses et sphériques à surface lisse.

Le changement brutal de morphologie des particules entre ces deux conditions de réaction indique que la rugosité de surface dépend du pouvoir solubilisant du milieu de dispersion. Une mauvaise solubilité du PVP peut induire la précipitation des particules du milieu réactionnel et la formation des particules en forme d'agglomérat comme le montrent les figures IV.4 (A) et (B). Sur la base de ce constat, nous avons utilisé le rapport méthanol/eau (50/50 et 30/70) optimal pour solubiliser le PVP, pour mener la suite des expériences.

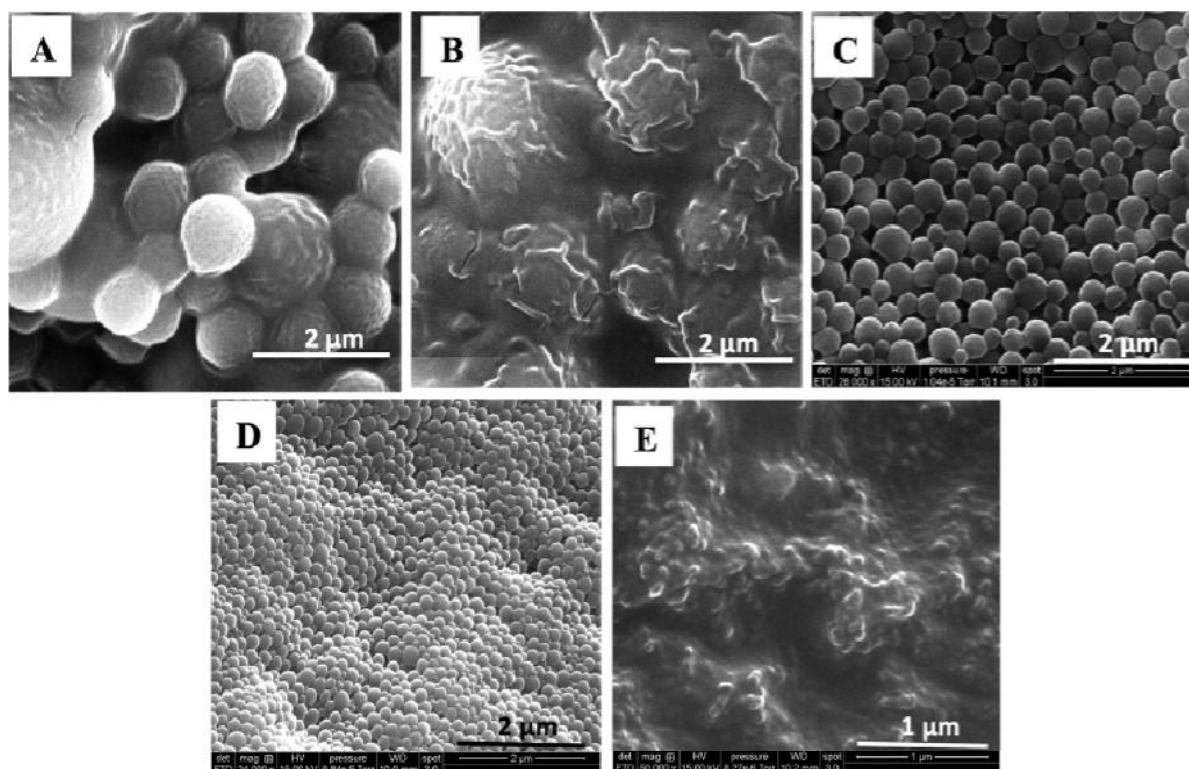


Figure IV.4. Images MEB de particules de PMMA préparées avec un rapport méthanol/eau (A) 100/0, (B) 70/30, (C) 50/50, (D) 30/70 et (E) 0/100 et 10wt% de MMA et 1wt% de PVP (/ solvant) et 1wt% d'AIBN (/MMA).

IV.5.2.Effet de la concentration du stabilisant (PVP)

Un agent stabilisant avec une nature et une concentration appropriées est d'une importance capitale pour fournir une stabilité colloïdale et contrôler la taille et la distribution de taille des particules en polymérisation en dispersion. Afin de comprendre les effets de la concentration du stabilisant, une série de réactions a été menée en utilisant des concentrations en stabilisant PVP variant de 0,5 à 4,0% en masse par rapport à la masse de solvant. Tous les autres composants ont été maintenus constants (10% de MMA et 1% d'AIBN).

La taille et le taux de conversion de polymérisation des particules de PMMA préparées dans un mélange méthanol/eau de rapport (50/50 et 30/70) en fonction des concentrations de PVP sont illustrés dans la figure IV.5.

On note sur la figure IV.5 (A) qu'une diminution du rapport de méthanol de 50 à 30% dans le mélange de solvants, conduit à une diminution significative du diamètre moyen des particules (de 570-900 nm à 340-500 nm). De plus, pour le système méthanol /eau (50/50), on observe que le diamètre des particules de PMMA diminue avec l'augmentation des concentrations de PVP.

La concentration du stabilisant affecte le degré d'agrégation des nuclei en modifiant le taux d'adsorption du stabilisant et la viscosité de la phase continue. L'augmentation de la concentration du PVP augmente à la fois le taux d'adsorption du stabilisant sur les particules de nuclei et la viscosité de la phase continue, résultant en des plus petites particules [21]. Toutefois, des particules de PMMA monodisperses ($PDI=0,079$) ont été obtenues uniquement lors de l'utilisation de 1% en poids de PVP.

Il apparait, en revanche, que le diamètre des particules varie très légèrement dans le système méthanol/eau (30/70). Cela peut être dû au fait que l'eau est un bon solvant pour le PVP, en conséquence sa solubilité n'a pas été significativement affectée par la présence d'une forte teneur en eau. Une augmentation supplémentaire de la concentration de PVP à 4% en poids modifie légèrement la taille des particules probablement en raison de l'agrégation de petites particules de PMMA pour former des agrégats. Il convient de mentionner que des particules de PMMA monodisperses avec un index PDI de 0.039, 0.064 et 0.079 ont été obtenues lors de l'utilisation de 1.0, 2.0 et 3.0% en poids de PVP, respectivement.

L'effet de la concentration de PVP sur le taux de conversion de la réaction de polymérisation a également été étudié, les données sont présentées dans la figure IV.5 (B). Il a été trouvé que le système méthanol/eau (30/70) avec une faible concentration de PVP (0,5% en poids) conduit à une faible conversion de polymérisation du PMMA (36%) qui atteint la valeur maximale de 98% avec l'augmentation de la concentration de PVP à 3% en poids. De même, des conversions élevées (85-98%) sont obtenues dans le mélange méthanol /eau (50/50) et ce, quelles que soient les concentrations de PVP.

À faible teneur en méthanol, le processus de nucléation et le taux d'adsorption du stabilisant sont élevés en raison de la diminution de la solubilité du monomère et des oligoradicaux. Les chaînes d'oligoradicaux étant entourées de molécules de PVP, une faible concentration de ces dernières, ne permettrait pas (suffisamment) d'empêcher l'agglomération des particules pendant la polymérisation. C'est la raison pour laquelle, un PDI élevé de 0.663 a été obtenu pour la formulation (0.5% PVP, Méthanol/eau 30/70) qui a conduit à la fin de la nucléation et, par conséquent, à du PMMA de faible poids moléculaire.

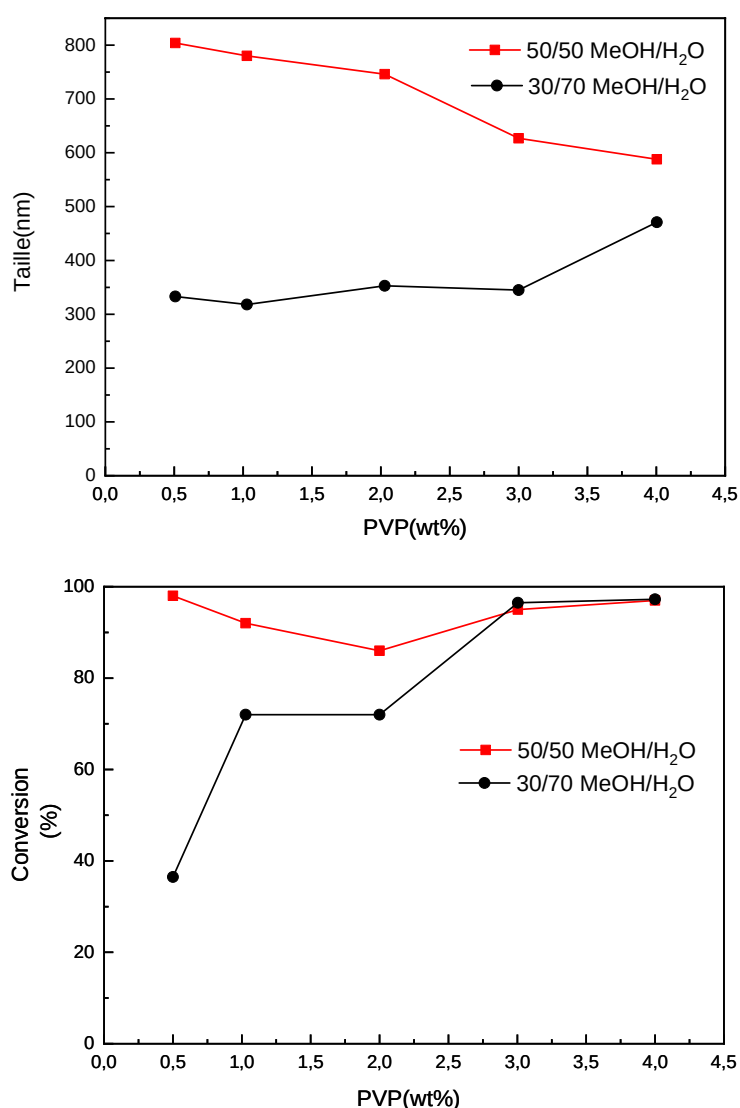


Figure IV.5. Effet des concentrations de PVP, (A) : la taille et (B) : la conversion des particules de PMMA dans rapports de méthanol/eau (50/50 et 30/70).

La figure IV.6 montre des images MEB des particules submicroniques de PMMA préparées en utilisant différentes concentrations de PVP entre (1.0-4.0% en poids) dans le mélange méthanol/eau 50/50 (rangée supérieure) et 30/70 (rangée inférieure).

En utilisant la solution méthanol / eau (50/50), la morphologie des particules a légèrement dévié de la forme sphérique (figure IV.6 (A)) à la forme irrégulière (figures IV.6 (B) - (D)) lors de l'augmentation des concentrations de PVP. Cela peut être dû à la solvabilité du stabilisant PVP [30],[31]. Des concentrations élevées de PVP provoquent l'augmentation de la vitesse d'adsorption du PVP et de la viscosité du milieu. La difficulté d'adsorption homogène du PVP sur le PMMA se traduit par des particules irrégulières. La polydispersité en taille est confirmée par les valeurs du PDI élevées obtenues de l'ordre de 0.146-0.187. Au contraire, dans le mélange méthanol /eau (30/70), des particules de PMMA monodisperses et sphériques ont été obtenues pour tous les systèmes étudiés (figures IV.6 (a) - (d)). Les résultats montrent clairement qu'un équilibre entre la formation et la stabilisation des nuclei est important pour préparer des particules monodisperses.

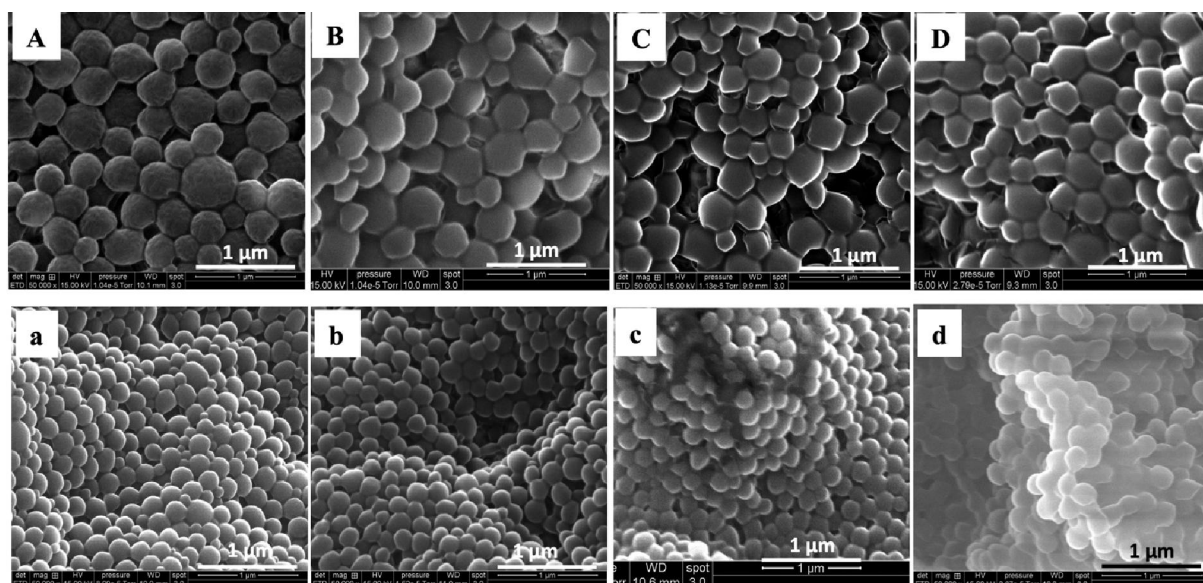


Figure IV.6. Images MEB de particules de PMMA utilisant le mélange méthanol/eau 50/50 (rangée supérieure) et 30/70 (rangée inférieure) et diverses concentrations de PVP; (A, a) 1.0, (B, b) 2.0, (C, c) 3.0 et (D, d) 4.0 wt%.

Un autre scénario possible serait lié à la nature chimique du stabilisant. Il est connu que le PVP, en tant que stabilisant stérique, possède des hydrogènes α - actifs qui agissent éventuellement comme sites de transfert de chaîne. En plus d'être physiquement absorbé sur le polymère précurseur, le PVP peut aussi se greffer sur le PMMA (PVP-g-PMMA) pendant la polymérisation. La structure, la quantité et le taux d'adsorption de PVP-g-PMMA peut varier avec les différents paramètres de polymérisation, comme par exemple, les concentrations de PVP, d'initiateur et de monomère et le pouvoir de solvabilité de la phase continue [20] ,[24],[32].

IV.5.3.Effets du type et la concentration de l'initiateur

Dans cette étude, un initiateur soluble dans l'huile (AIBN) et un initiateur soluble dans l'eau (KPS) avec différentes concentrations (1.0-4.0% en poids) ont été utilisés. L'effet de l'initiateur sur la taille, la distribution des tailles et la conversion du PMMA en utilisant (1% en poids) de PVP et un mélange de solvants méthanol / eau (50/50 ou 30/70) a été étudié. Les données sont présentées dans la figure IV.7.

Pour un rapport méthanol/eau (50/50), la figure IV.7 (A) montre clairement que la taille des particules diminue de 1.0 μm à 323.0 nm avec l'augmentation des concentrations de KPS de 1.0 à 4.0% en poids, respectivement. Des particules de PMMA monodisperses ($\text{PDI} < 0.1$) avec un taux de conversion élevé ($\geq 97\%$) ont été obtenus pour toutes les concentrations de KPS utilisées (figure IV.7 (B)). Des concentrations élevées d'initiateur et de radicaux libres produisent un taux important de particules précurseurs. La concentration importante de groupes sulfates anioniques issus de l'initiateur permet d'améliorer la stabilisation et, par conséquent, la production de petites particules.

Une tendance différente a été observée lors de l'utilisation d'AIBN, i.e. les particules de PMMA obtenues à partir des différentes concentrations d'AIBN (1.0-4.0% en poids) présentent presque la même taille (environ 766 ± 60 nm). Une conversion de polymérisation élevée (92%) n'a été obtenue que pour une concentration de 1.0% en poids d'AIBN. Etant donné que la solubilité de l'AIBN peut être limitée par la polarité de l'eau dans le milieu, l'augmentation de la quantité d'AIBN n'a pas affecté la quantité de radicaux libres dans le milieu de polymérisation. Cela a été confirmé par l'existence de sédiments blancs au fond du réacteur lorsqu'une grande quantité d'AIBN a été utilisée.

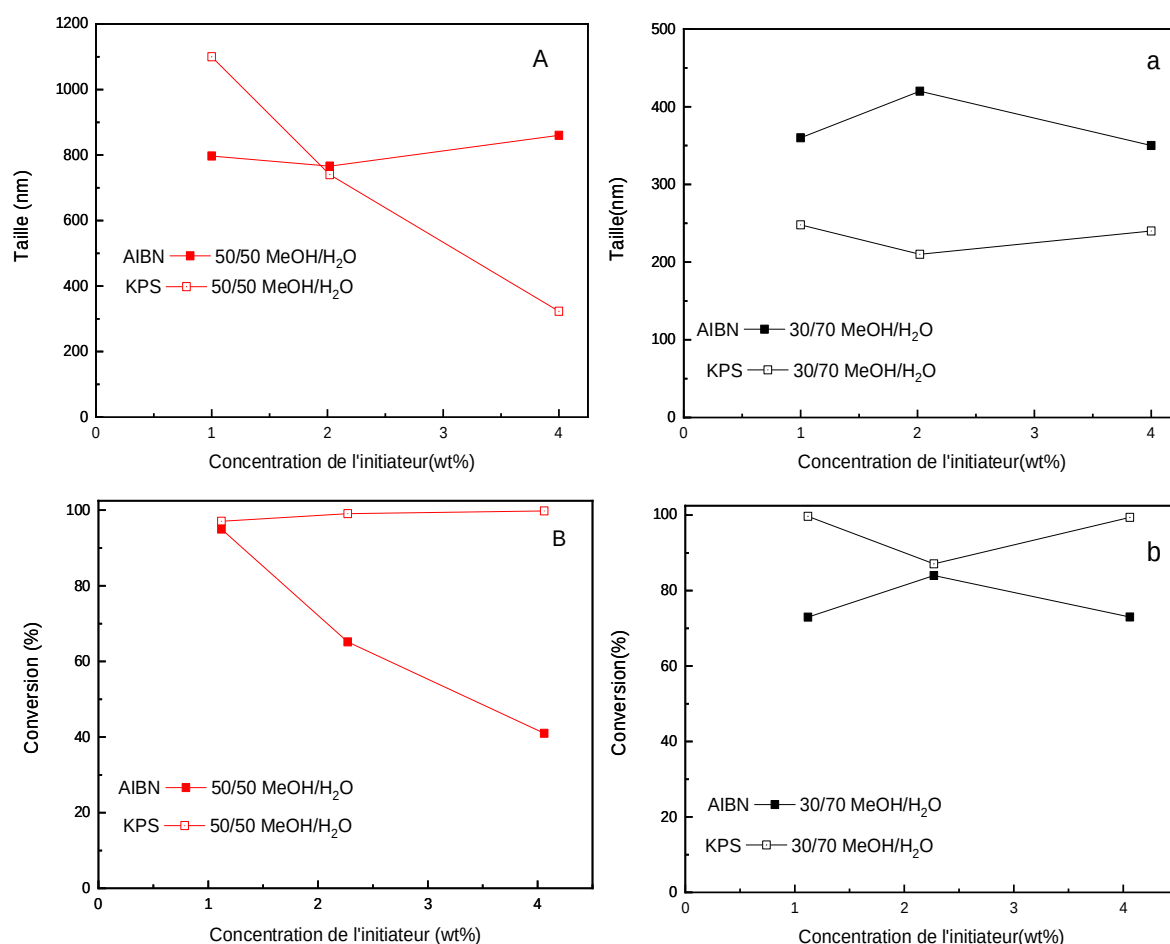


Figure IV.7. Effets du type et de la concentration des initiateurs ((■) AIBN et (□) KPS) sur la taille des particules (rangée supérieure) et la conversion du PMMA (rangée inférieure) pour un rapport méthanol /eau de (50/50 et 30/70).

Le comportement opposé a été constaté lorsque le système de solvant de polarité plus élevée (rapport 30/70) a été utilisé. La figure IV.7 (a) montre que la taille des particules change considérablement lorsque l'AIBN est utilisé comme initiateur tandis que des particules de diamètre similaire sont produites pour les systèmes à base de KPS. L'utilisation d'une faible concentration (1% en poids) des deux initiateurs conduit à des particules de PMMA monodisperses.

On note par ailleurs que l'AIBN génère des particules de plus grande taille par rapport au KPS. L'initiateur AIBN soluble dans l'huile se dissout et se décompose dans les gouttelettes de monomère [33],[34]. Le petit volume des réacteurs (gouttelettes de monomère) rend les radicaux initiateurs facilement recombinaux, limitant ainsi les réactions d'initiation. Une

conversion de polymérisation maximale de 72% a été obtenue avec 1% en poids d'AIBN. Une conversion plus élevée ($\geq 87\%$) a été observée pour toutes les concentrations de KPS, comme le montre la figure IV.7 (b).

La morphologie des particules de PMMA préparées en utilisant 1% en poids d'initiateur dans un rapport méthanol/eau (50/50) a été examinée par MEB comme le montre la figure IV.8. Des particules de forme sphérique à surface lisse ont été observées dans les deux systèmes étudiés. Des particules monodisperses d'environ 1.0 μm et une distribution de taille plus étroite ont été obtenus en utilisant le KPS (figure IV.8 (B)), en comparaison aux particules obtenues à partir d'AIBN qui sont de taille d'environ 760 nm (figure IV.8 (A)).

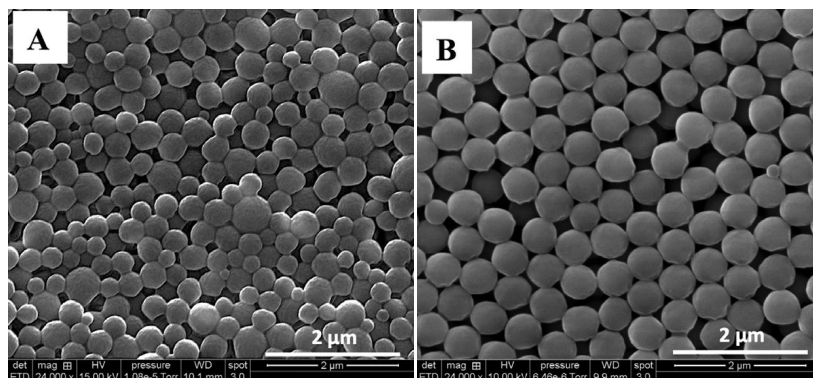


Figure IV.8. Images MEB de particules de PMMA préparées à partir de 1 wt % (A) d'AIBN et (B) de KPS dans un mélange méthanol/eau (50/50) et 1 wt% de PVP.

IV.6. Conclusion

Des nanoparticules de PMMA ont été synthétisées par polymérisation en dispersion et en émulsion en utilisant du méthanol aqueux comme solvant. Les paramètres de polymérisation qui contrôlent la taille et la distribution de taille sont les rapports de solvants, la concentration du stabilisant (PVP), et la concentration et le type d'initiateur (AIBN et KPS). Des nanoparticules de PMMA monodisperses avec des tailles de 760 nm et 345 nm ont été produites en utilisant des rapports méthanol/eau (50/50 et 30/70), respectivement en présence de 1wt.% d'AIBN et 1wt.% de PVP. La taille des particules diminue avec l'augmentation de la polarité du solvant. En utilisant l'initiateur hydrosoluble KPS et en conservant les mêmes conditions de polymérisation, des particules de PMMA monodisperses de 1.0 μm ont été produites. Ce rapport peut être utilisé pour la production de particules PMMA submicroniques commerciales à grande échelle pour des applications ciblées telles que le diagnostic médical, les cristaux colloïdaux et les capteurs notamment pour l'environnement.

Références

- [1] S.-H. Hu and X. Gao, "Nanocomposites with spatially separated functionalities for combined imaging and magnetolytic therapy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 21, pp. 7234–7237, 2010.
- [2] M. M. Eissa, M.M. Rahman, N. Zine, N. Jaffrezic, A. Errachid, H. Fessi, A. Elaissari, "Reactive magnetic poly (divinylbenzene-co-glycidyl methacrylate) colloidal particles for specific antigen detection using microcontact printing technique," *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 3, pp. 5573–5582, 2013.
- [3] C. Kaewsaneha, K. Jangpatrapongsa, T. Tangchaikeeree, D. Polpanich, and P. Tangboriboonrat, "Fluorescent chitosan functionalized magnetic polymeric nanoparticles: Cytotoxicity and in vitro evaluation of cellular uptake," *J. Biomater. Appl.*, vol. 29, no. 5, pp. 761–768, 2014.
- [4] N. Kamaly, Z. Xiao, P. M. Valencia, A. F. Radovic-Moreno, and O. C. Farokhzad, "Targeted polymeric therapeutic nanoparticles: design, development and clinical translation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 7, pp. 2971–3010, 2012.
- [5] S. Mallakpour and V. Behranvand, "Polymeric nanoparticles: Recent development in synthesis and application," *Express Polym. Lett.*, vol. 10, no. 11, p. 895, 2016.
- [6] B. L. Banik, P. Fattahi, and J. L. Brown, "Polymeric nanoparticles: the future of nanomedicine," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, vol. 8, no. 2, pp. 271–299, 2016.
- [7] A. Nasir, A. Kausar, and A. Younus, "A review on preparation, properties and applications of polymeric nanoparticle-based materials," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 54, no. 4, pp. 325–341, 2015.
- [8] S. T. Ha, O. O. Park, and S. H. Im, "Size control of highly monodisperse polystyrene particles by modified dispersion polymerization," *Macromol. Res.*, vol. 18, no. 10, pp. 935–943, 2010.
- [9] J. Bang, S. E. Rhee, K. Kim, B. H. Lee, and S. Choe, "Effect of hydrogen peroxide on the UCST behavior of PMMA in the modified dispersion polymerization," *Macromol. Res.*, vol. 21, no. 1, pp. 78–84, 2013.
- [10] K. E. J. Barrett, *Dispersion polymerization in organic media*. Wiley, 1975.
- [11] H. Fudouzi and Y. Xia, "Photonic papers and inks: color writing with colorless materials," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 11, pp. 892–896, 2003.
- [12] V. L. Covolan, L. H. I. Mei, and C. L. Rossi, "Chemical modifications on polystyrene latex: preparation and characterization for use in immunological applications," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 44–50, 1997.
- [13] J.-S. Song and M. A. Winnik, "Monodisperse, micron-sized reactive low molar mass polymer microspheres by two-stage living radical dispersion polymerization of styrene," *Macromolecules*, vol. 39, no. 24, pp. 8318–8325, 2006.
- [14] E. D. Sudol, "Dispersion polymerization," in *Polymeric dispersions: principles and applications*, Springer, 1997, pp. 141–153.
- [15] S. Jiang, E. David Sudol, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, "Dispersion polymerization of methyl methacrylate: effect of stabilizer concentration," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 4, pp. 2453–2458, 2008.
- [16] F. Candau and R. H. Ottewill, *Scientific methods for the study of polymer colloids and their applications*, vol. 580. Kluwer Academic, 1990.
- [17] K. Seigou and K. Ito, "Dispersion polymerization," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 175, pp. 299–328, 2005.
- [18] J.-C. Daniel and C. Pichot, *Les latex synthétiques: élaboration,, propriétés, applications*. Lavoisier, Tec and Doc, 2006.
- [19] J. L. Cawse, P. A. Lovell, and M. S. El-Aasser, *Emulsion polymerization and emulsion*

- polymers. Wiley Chichester, 1997.
- [20] S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, "Dispersion polymerization of methyl methacrylate: mechanism of particle formation," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 32, no. 6, pp. 1087–1100, 1994.
- [21] S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, "J Poly Sci Part A," *Polym Chem*, vol. 31, no. 6, pp. 1393–1402, 1993.
- [22] W.-M. Chiu, Y.-Y. Chen, P.-A. Tsai, and J.-H. Wu, "Preparation and Characterization of Poly (Methyl Methacrylate) Microbeads by Dispersion Polymerization: Effects of the Medium Composition, Monomer Concentration, Thermal, and Optical Properties," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 16, pp. 1673–1682, 2016.
- [23] C. M. Hansen, "The three dimensional solubility parameter: II Dyes, emulsifiers, mutual solubility and compatibility and pigments," *JPT*, vol. 39, p. 511, 1967.
- [24] J. N. Gavvani, M. Shahrousvand, and M. M. Aslzadeh, "Monitoring the effects of homogeneity methanol/water/monomer on the mode of polymerization of styrene: dispersion polymerization versus emulsion polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 291, no. 10, pp. 2299–2309, 2013.
- [25] Y. Saadat, S. Hosseinzadeh, F. Afshar-Taromi, H. Eslami, and S. Abdolbaghi, "Generalizing the polymerization conditions for the production of monodisperse polymeric particles via dispersion polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 291, no. 4, pp. 937–944, 2013.
- [26] K. Cao, B.-G. Li, and Z.-R. Pan, "Micron-size uniform poly (methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media. IV. Monomer partition and locus of polymerization," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 153, no. 1–3, pp. 179–187, 1999.
- [27] A. P. Richez, L. Farrand, M. Goulding, J.H. Wilson, S. Lawson, S. Biggs, O.J. Cayre, "Poly(dimethylsiloxane)-stabilized polymer particles from radical dispersion polymerization in nonpolar solvent: Influence of stabilizer properties and monomer type," *Langmuir*, vol. 30, no. 5, pp. 1220–1228, 2014.
- [28] H. T. Zhang, T. B. Ren, and Z. H. Yin, "Study on the polymerization kinetics and stability of P(UA)/MMA microemulsion," *Chin.J.Polym. Sci.*, vol. 19, pp. 45–51, 2001.
- [29] K. Tauer, H. Hernandez, S. Kozempel, O. Lazareva, and P. Nazaran, "Towards a consistent mechanism of emulsion polymerization-new experimental details," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, no. 5, pp. 499–515, 2008.
- [30] Y.-S. Cho, C. H. Shin, and S. Han, "Dispersion polymerization of polystyrene particles using alcohol as reaction medium," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 46, 2016.
- [31] J. Choi, S.-Y. Kwak, S. Kang, S.-S. Lee, M. Park, S. Lim, J. Kim, C.R. Choe, S.I. Hong, "Synthesis of highly crosslinked monodisperse polymer particles: effect of reaction parameters on the size and size distribution," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 40, no. 23, pp. 4368–4377, 2002.
- [32] J. Chen, Z. Zeng, J. Yang, and Y. Chen, "Photoinitiated dispersion polymerization of methyl methacrylate: A quick approach to prepare polymer microspheres with narrow size distribution," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, no. 4, pp. 1329–1338, 2008.
- [33] B. Liu, Y. Wang, M. Zhang, and H. Zhang, "Initiator systems effect on particle coagulation and particle size distribution in one-step emulsion polymerization of styrene," *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 2, p. 55, 2016.
- [34] Y.-S. Cho, "Synthesis of latex particles with surface functional groups and their applications for the fabrication of porous materials," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 9, pp. 1237–1246, 2015.

PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Matériels et méthodes

- **Solvants**

Les réactifs de départ commerciaux ont été utilisés comme tels sans purification supplémentaire. Le Styrène- d^8 (98 atomes% D) stabilisé avec le 4-t-butylcatéchol et le Styrène 99%, stabilisé avec 10 à 15 ppm de catéchol ont été purifiés par lavage avec une solution aqueuse de NaOH 1M pour éliminer l'inhibiteur puis trois fois avec l'eau désionisée et stockés à - 20 ° C.

Tous les solvants utilisés ont été distillés avant leur utilisation sur des desséchants spécifiques sous atmosphère d'azote.

- **Chromatographie**

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées en utilisant le gel de silice 60 (0.063-0.2 nm). Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur des plaques de gel de silice de type Merck 60 F₂₅₄ avec détection par une lampe UV ($\lambda=254$ nm).

- **Température de fusion (T_f)**

Les températures de fusion ont été mesurées en utilisant un Banc Kofler (Leica VMHB).

- **Données spectroscopiques**

Les spectres RMN- H^1 et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans le $CDCl_3$ ou DMSO d^6 en utilisant un spectromètre de type Bruker-300MHz (Bruker, Wissembourg, France) fonctionnant respectivement à des fréquences de 300 et 75 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne. Les constantes de couplage (J) sont données en Hertz (Hz). Les caractérisations sont rapportées de la façon suivante :

δ : déplacement chimique en ppm (multiplicité, nombre de protons, attribution).

L'abréviation s, d, t, q, m dd, quint signifient respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet, doublet dédoublé et quintuplet.

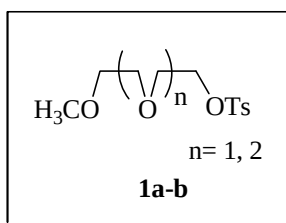
- Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés sur un appareil de type BRUKER ALPHA OPÜ/ATR à l'université Oran 1.

- Les centrifugations des latex ont été effectuées à l'aide d'une centrifugeuse de type UNIVERSAL 320 (Hettich) avec une vitesse de rotation 4500 tours/min pendant 30min.
- Les mesures des tailles des particules ont été examinées sur un appareil de diffusion de lumière dynamique (Dynamic light scattering) (DLS) de type Malvern. Instruments Ltd. Zetasizer (NANO ZS, Malvern instruments). Une petite goutte d'échantillon a été dispersée dans 1 mL d'eau désionisée. Chaque mesure est répétée trois fois.
- Les potentiels zêta des particules de latex ont été déterminés en fonction des valeurs de pH en utilisant un appareil Malvern Zetasizer par des mesures de mobilités électrophorétiques. Différentes solutions de pH ont été préparées en utilisant une solution de NaCl 1 mM. Les valeurs de pH ont été ajustées avec une solution de NaOH 1 mM ou HCl 1 mM à l'aide d'un pH-mètre. Les échantillons ont été dilués dans la solution de pH voulu avant de mesurer la mobilité électrophorétique.
- Les morphologies des latex ont été identifiées par :
 - Microscopie électronique à transmission (MET) sur un équipement de type Phillips CM120, CMEABG (Université de Claude Bernard Lyon 1). Typiquement, une dispersion aqueuse de latex hautement diluée a été déposée sur une grille de cuivre revêtue de carbone puis séchée à température ambiante pendant une nuit avant l'imagerie MET. Les échantillons séchés ont été imagés sous des tensions d'accélération de 120 kV.
 - Microscopie électronique à balayage (MEB) sur un appareil de type SEM, FEI QUANTA 250 FEG (Université de Claude Bernard Lyon 1). Selon le protocole, l'échantillon est recouvert sous vide avec 10 nm de cuivre par pulvérisation cathodique et analysé sous une tension d'accélération de 10 kV.
- Les dosages réalisés dans les études de complexation ont été accomplis à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA) de type Perkin Elmer Analyste 700 en mode flamme.

V.2. Protocoles opératoires et identifications spectroscopiques

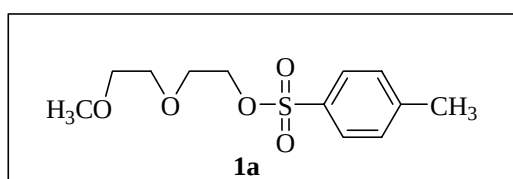
V.2.1.1. Synthèse des dérivés O-tosyl-(éthylène glycol) méthyl éther (1a-b)

Dans un ballon bicol, on mélange 1 éq de di- ou triéthylène glycol méthyl éther (0.083mol) avec 2.8 éq de soude (9.54g, 0.232mol) dissoute dans 96 mL d'un mélange d'eau distillée/tétrahydrofurane (THF) 1/1. Le mélange est refroidit dans un bain de glace, puis 1 éq de chlorure de 4-toluène sulfonyl (TsCl) (15g, 0.083mol) dissous dans le tétrahydrofurane (30mL) est additionné lentement goutte à goutte pendant 30-60 min. L'agitation est maintenue pendant 2 heures supplémentaires. Le mélange réactionnel est versé dans l'eau glacée puis extrait 3 fois avec le dichlorométhane. Les phases organiques sont lavées avec l'eau distillée et séchées sur sulfate de magnésium (MgSO₄). Le solvant est évaporé et le résidu est obtenu pur sous forme d'une huile jaune.

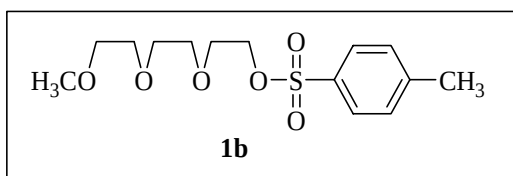


❖ Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	1a	90	274.30	Huile jaune
2	1b	94	318.39	Huile jaune



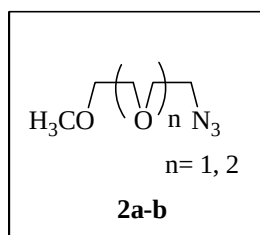
- **RMN ¹H (CDCl₃, 300MHz, δ(ppm)) (1a):** 2.39 (s, 3H, CH₃), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (t, 2H, CH₃OCH₂, ³J=5.02Hz), 3.51 (t, 2H, CH₃OCH₂CH₂, ³J=5.02Hz), 3.63 (t, 2H, OCH₂CH₂OSO₂, ³J=4.88 Hz), 4.11 (t, 2H, CH₂OSO₂, ³J=4.88Hz), 7.30 (d, 2H, Ar-H, ³J=8.34Hz), 7.74 (d, 2H, Ar-H, ³J=8.34Hz); **RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, δ(ppm)) :** 21.43 (CH₃), 58.75 (OCH₃), 68.46 (CH₂SO₂), 69.32 (OCH₂CH₂SO₂), 70.37 (CH₃OCH₂CH₂O), 71.60 (CH₃OCH₂), 127.79 (Ar), 129.81(Ar), 132.76 (Ar), 144.84 (Ar).



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, $\delta(\text{ppm})$) (1b):** 2.30 (s, 3H, CH_3), 3.21 (s, 3H, OCH_3), 3.38 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J=5.32$ Hz), 3.46 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.54 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2$, $^3J=4.84\text{Hz}$), 4.02 (t, 2H, CH_2OSO_2 , $^3J=4.84$ Hz), 7.22(d, 2H, Ar-H, $^3J=8.32\text{Hz}$), 7.65(d, 2H, Ar-H, $^3J=8.32$ Hz); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, δ (ppm)):** 21.45 (CH_3), 58.77 (OCH_3), 68.46 (CH_2SO_2), 69.28 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$), 70.31 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.49 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.72 (CH_3OCH_2), 127.78 (Ar), 129.78 (Ar), 132.83(Ar), 144.78(Ar).

V.2.1.2 .Synthèse des dérivés azido-(éthylène glycol) méthyl éther (2a-b)

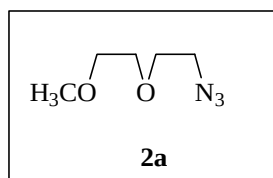
Dans un ballon bicol, on mélange 1éq (0.021mol) de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthyl 4-méthylbenzènesulfonate (1a) ou son analogue à chaîne plus longue (1b) avec 2 éq (2.73g, 0.042mol) d'azoture de sodium (NaN_3) dans 10 mL de diméthylformamide (DMF). La réaction est portée à température de 70°C pendant 48 heures sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ajouté à 20 mL d'eau distillée et extrait trois fois avec le dichlorométhane. Les phases organiques sont lavées avec l'eau distillée et séchées sous sulfate de magnésium (MgSO_4). Le solvant est évaporé pour conduire au produit d'aspect liquide orange.



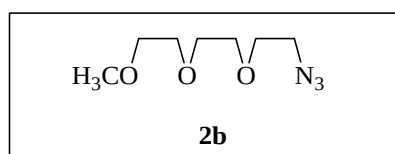
Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	2a	94	145.16	Liquide orange
2	2b	90	189.11	Liquide orange

- **IR:** KBr ν (cm^{-1}) N_3 : 2150 cm^{-1} .



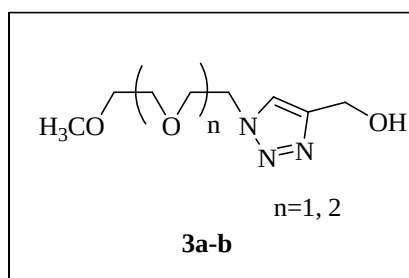
- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (2a):** 3.16 (s, 3H, OCH_3), 3.20 (t, 2H, CH_2N_3 , $^3J=5.22\text{Hz}$), 3.36 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $^3J=5.22\text{Hz}$), 3.55 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 50.49 (CH_2N_3), 58.86 (OCH_3), 69.88 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.42 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 71.81 (CH_3OCH_2).



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (2b):** 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.29 (d, 2H, CH_2N_3 , $^3J=5.26\text{ Hz}$), 3.45 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $^3J=5.26\text{ Hz}$), 3.56 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 50.55 (CH_2N_3), 58.84 (OCH_3), 69.89 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 70.43 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.49 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.54 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.79 (CH_3OCH_2).

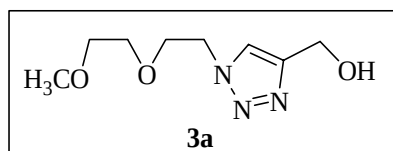
V.2.1.3. Synthèse des dérivés (éthylène glycol)méthyl éthers-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthanol (3a-b)

Dans un ballon tricol, on mélange 1 éq d'azide (2a-b) (0.013mol) avec 1 éq de propargyl alcool (0.72g, 0.013 mol), 0.1 éq (0.25g, 0.0013mmol) d'iodure de cuivre (CuI) et quelques gouttes de triéthyl amine (NEt_3) dans 20mL d'un mélange éthanol/eau distillée (1/1). La réaction est portée à 70°C et agitée pendant deux jours. Par la suite, le mélange réactionnel est extrait avec le dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies puis séchées sous sulfate de magnésium (MgSO_4). Le produit obtenu après évaporation du solvant est une huile.

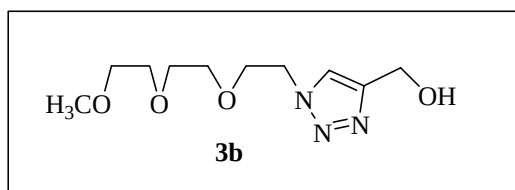


❖ Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	3a	95	201.22	Huile orange
2	3b	89	245.17	Huile orange



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (3a):** 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.44 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J=5.50$ Hz), 3.51 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J=5.50$ Hz), 3.78 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=4.96\text{Hz}$), 4.46 (t, 2H, CH_2N , $^3J=4.96\text{Hz}$), 4.66 (s, 2H, CH_2OH), 7.72(s, 1H, H5-triazole); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 50.49 (CH_2N), 55.74 (CH_2OH), 58.85 (OCH_3), 69.32 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.30 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.61 (CH_3OCH_2), 123.33 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 142.1 ($\text{C}_{\text{triazole}}$).

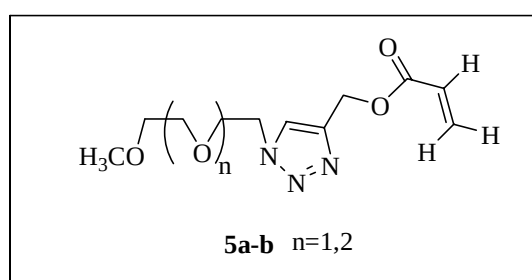


- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (3b):** 3.33 (s, 3H, OCH_3), 3.50 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J=5.34\text{Hz}$), 3.55 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.82 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=4.89\text{Hz}$), 4.50 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=5.17\text{Hz}$), 4.72 (s, 2H, CH_2OH), 7.78 (s, 1H, H5-triazole); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 50.62 (CH_2N), 56.10 (CH_2OH), 58.93 (OCH_3), 69.89 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.43 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.49 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.54 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 71.82 (CH_3OCH_2), 123.27 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 147.83 ($\text{C}_{\text{triazole}}$).

V.2.1.4. Synthèse des monomères acryliques [1,2,3]-triazoles (5a-b)

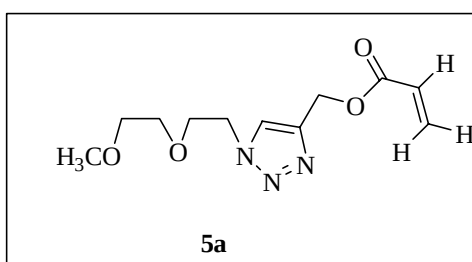
Dans un ballon bicol de 100 mL, on introduit 1 éq (0.5g, 6.94mmol) d'acide acrylique avec 10 éq (5mL, 6.94 mmol) de chlorure de thionyle (SOCl_2). Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C sous atmosphère d'azote pendant 5 heures. L'excès de chlorure de thionyle est ensuite évaporé au rotavapeur pour donner le chlorure d'acide (4).

On mélange dans le ballon bicol placé préalablement dans un bain de glace, (0.69g, 7.63mmol) de chlorure d'acryloyle (**4**) avec (2.10g, 0.021mol) de triéthylamine (NEt_3) dans 10 mL de dichlorométhane fraîchement distillé. Lorsque le mélange devient homogène, on additionne l'alcool triazolique (3a-b) (1.4g, 6.94 mmol) dissout dans 10 mL de dichlorométhane distillé. La réaction est agitée à 40 °C pendant 48 heures sous atmosphère d'azote. La phase organique est lavée successivement 3 fois avec l'eau, 3 fois avec une solution d'HCl (1M) puis 3 fois avec l'eau et enfin séchée sous sulfate de magnésium (MgSO_4). Le solvant est évaporé et le mélange obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 8/2).



❖ Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	5a	60	255.27	Huile jaune
2	5b	62	299.15	Huile jaune



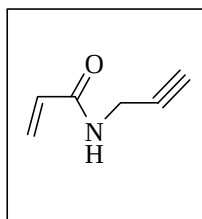
- **IR** : ν C=O (1721 cm^{-1}), ν N=N (1457 cm^{-1}), ν C-O (1228 cm^{-1}).
- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, $\delta(\text{ppm})$) (5a)**: 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.45 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J=5.01\text{ Hz}$), 3.54 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $^3J=5.01\text{ Hz}$), 3.81 (t, 2H, OCH_2CH_2 , $^3J=4.91\text{ Hz}$), 4.50 (t, 2H, OCH_2CH_2 , $^3J=4.91\text{ Hz}$), 5.24 (s, 2 H, CH_2O), 5.81

- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm))(6):** 3.34 (s, 3H, OCH_3), 3.50 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J=4.48\text{Hz}$), 3.57 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J=4.48\text{Hz}$), 3.87 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=4.94\text{Hz}$), 4.58 (t, 2H, CH_2N , $^3J=4.94\text{Hz}$), 4.63 (s, 2H, CH_2NH_2), 8.36 (s, 1H, H5-triazole), 8.86 (s, 2H, NH_2); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 50.54 (CH_2NH_2), 58.99 (OCH_3), 68.86 (CH_2N), 70.51 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.80 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.62 (CH_3OCH_2), 126.81 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 147.69 ($\text{C}_{\text{triazole}}$).

Méthode 2

Synthèse du *N*-propargyl acrylamide

Dans un ballon de 100 mL placé dans un bain de glace, on mélange 1 éq (0.61g, 0.011mol) de propargylamine avec 1.5 éq (1.66g, 0.016mol) de triéthylamine dans 15 mL de dichlorométhane sec. On ajoute par la suite goutte à goutte 1 éq (0.99g, 0.011mol) de chlorure d'acryloyle (**4**) dissous dans 10 mL de dichlorométhane sec. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure à 0°C puis à température ambiante pendant 12 heures. La solution est filtrée puis le solvant est évaporé du filtrat. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 8/2). La *N*-propargyl acrylamide est obtenu sous forme d'une huile orange avec un rendement de 61%.

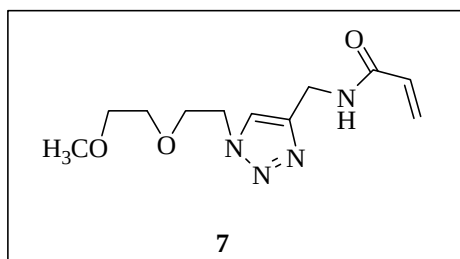


- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ (ppm)):** 2.24 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J=2.56\text{Hz}$), 4.11 (q, 2H, CH_2 , $^4J=2.56\text{Hz}$), 5.67 (dd, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCO}$, $^3J_{\text{cis}}=10.02\text{Hz}$, $^2J_{\text{gem}}=1.70\text{Hz}$), 6.17 (dd, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCO}$, $^3J_{\text{trans}}=17.02\text{Hz}$, $^2J_{\text{gem}}=1.70\text{Hz}$), 6.31 (dd, $\text{CH}_2=\text{CHCO}$, $^3J_{\text{cis}}=10.02\text{Hz}$, $^3J_{\text{trans}}=17.02\text{Hz}$), 6.66 (s, 1H, NHCH_2); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, δ (ppm)):** 29.20 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 71.59 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 79.41 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 127.16 ($\text{CH}_2=\text{CHCO}$), 130.23 ($\text{CH}_2=\text{CHCO}$), 165.50 ($\text{C}=\text{O}$).
- **Synthèse du *N*-((1-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthyl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl)acrylamide(**7**)**

Dans un ballon bicol de 100 mL, on place 1 éq (0.18g, 1.24mmol) du composé (2a), 1 éq (0.14g, 1.24mmol) de *N*-propargyl acrylamide avec 0.1 éq (0.024g, 0.124mmol) de CuI et

quelques gouttes de triéthylamine (NEt_3) dans 20 mL d'un mélange éthanol/eau distillée. La réaction est portée à température 60°C pendant 2 jours. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois avec le dichlorométhane et enfin séchée sous sulfate de magnésium (MgSO_4).

Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 8/2) pour donner le produit sous forme d'huile avec rendement 86%.



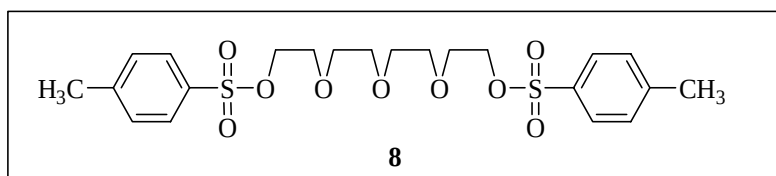
• **RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ (ppm)) (7):** 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.44 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J=5.36$ Hz), 3.56 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J=5.42$ Hz), 3.87 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=6.04$ Hz), 4.15 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=6.04$ Hz), 4.55 (dd, 2H, CH_2NH , $^3J=1.85$ Hz, $^3J=5.72$ Hz), 5.54 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}=1.39$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10.32$ Hz), 5.81 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}=1.39$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17.01$ Hz), 6.13 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}=10.32$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17.01$ Hz), 7.30 (s, 1H, H5-triazole); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, δ (ppm)):** 48.86 (CH_2NH), 56.80 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 58.62 (OCH_3), 69.24 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.41 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 71.33 (CH_3OCH_2), 121.65 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 126.82 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.85 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 145.15 ($\text{C}_{\text{triazole}}$), 165.56 ($\text{C}=\text{O}$).

V.2.3 Monomères acryliques bis-triazoliques

V.2.3.1. Synthèse du tétra(éthylène glycol) di-acrylate (11)

a. Synthèse du dérivé ditosylé (8)

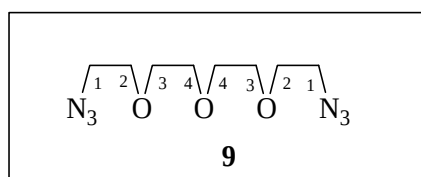
Dans un ballon tricol de 250 mL, on mélange (8g, 0.041 mol) de tétraéthylène glycol avec (9.18g, 0.23 mol) de soude (NaOH) dissoute dans 96 mL d'un mélange eau distillée/tétrahydrofurane (THF) 1/1. Le mélange est placé dans un bain de glace puis on additionne goutte à goutte pendant 2 heures une solution de chlorure de 4-toluène sulfonyle (TsCl) (15.63g, 0.082 mol) dissoute dans 30 mL de tétrahydrofurane. L'agitation est maintenue pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est versé dans un b cher contenant de l'eau glac e et est extrait 3 fois avec le dichlorométhane. Les phases organiques obtenues sont réunies, lav es avec l'eau distill e et s ch es sous sulfate de magnésium (MgSO_4) puis le solvant est évaporé. Le produit est obtenu pur sous forme d'huile jaune. Rdt = 82%.



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, $\delta(\text{ppm})$) (8):** 2.41 (s, 6H, CH_3), 3.52 (m, 8H, $(\text{O}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)$), 3.64 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2$, $^3J=4.83\text{Hz}$), 4.12 (t, 4H, $(\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$, $^3J=4.83\text{Hz}$), 7.31 (d, 4H, Ar-H, $^3J=8.31\text{Hz}$), 7.75 (d, 4H, Ar-H, $^3J=8.31\text{Hz}$); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 21.61 (CH_3), 67.92 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2$), 69.32 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2$), 70.47 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2$), 70.64 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2$), 127.91 (Ar), 129.85 (Ar), 132.85 (Ar), 144.87 (Ar).

b. Synthèse du diazido tétraéthylène glycol (9)

Dans un ballon bicol, on introduit (6g, 0.012mol) du produit ditosylé (**8**) avec (3.12g, 0.048mol) d'azoture de sodium (NaN_3) dans 10 mL de diméthylformamide (DMF). Le mélange est porté à température de 70°C et agité pendant 48 heures sous atmosphère d'azote. Après refroidissement, on ajoute 20 mL d'eau distillée au milieu réactionnel qui est extrait 3 fois avec le dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont lavées avec l'eau distillée et séchées sous sulfate de magnésium (MgSO_4). Le solvant est évaporé pour conduire au produit sous forme de liquide orange avec un rendement de 95%.

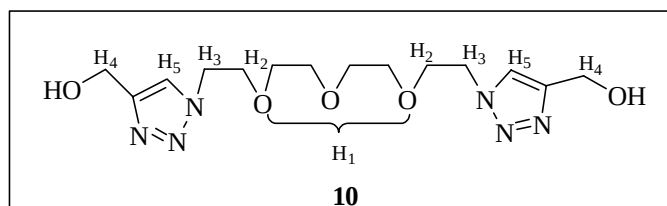


- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (9) :** 3.30 (t, 4H, $(\text{N}_3\text{CH}_2)_2$, $^3J=4.88\text{ Hz}$), 3.58-3.61 (m, 12H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3)_2$); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 50.56 (C_1), 69.91 (C_2), 70.54 (C_3), 70.56 (C_4).

c. Synthèse du diol bis-triazolique (10)

Dans un ballon bicol de 100 mL, on introduit 1 éq (4g, 0.016mol) de diazoture (**9**) avec 2 éq (1.79g, 0.032mol) de propargylalcool dans 20 mL d'un mélange éthanol/eau distillée (1/1) en présence de 0.2 éq (0.61g, 0.0032mol) d'iodure de cuivre (CuI) et quelques gouttes de

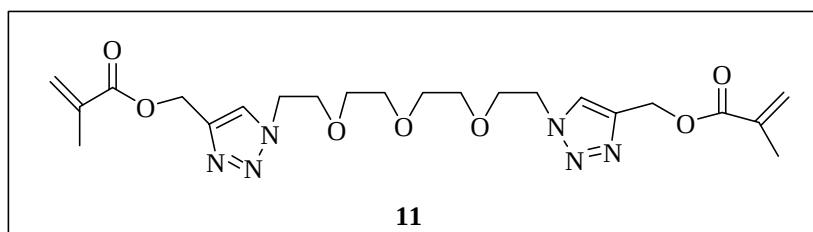
triéthylamine. La réaction est chauffée à 70°C pendant 48 heures. On obtient une huile orange après extraction avec le dichlorométhane avec un rendement de 90%.



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (10):** 3.57 (m, 8H₁), 3.85 (t, 4H₂, $^3J=4.84\text{Hz}$), 4.51 (t, 4H₃, $^3J=4.84\text{Hz}$), 4.72 (s, 4H₄, CH_2OH), 7.76 (s, 2H₅, triazole) ; **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 50.22 (NCH_2), 56.11 (CH_2OH), 69.34 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.32-70.54 (CH_2)₄, 123.28 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 147.79 ($\text{C}_{\text{triazole}}$).

d. Synthèse du monomère diméthacrylique (11)

Dans un ballon bicol de 100 mL placé dans un bain de glace à 0°C, on introduit (0.18g, 1.68mmol) de chlorure de méthacryloyle et (0.17g, 1.68mmol) de triéthylamine dans 10 mL dichlorométhane sec. Le mélange est agité jusqu'à ce qu'il devienne homogène, puis (0.2g, 0.56mmol) du diol (**10**) est additionné. La réaction est portée à 40°C pendant 2 jours sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois avec le dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies et séchées sous sulfate de magnésium (MgSO_4). Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie par colonne sur gel de silice, éluant ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$: 4/1).



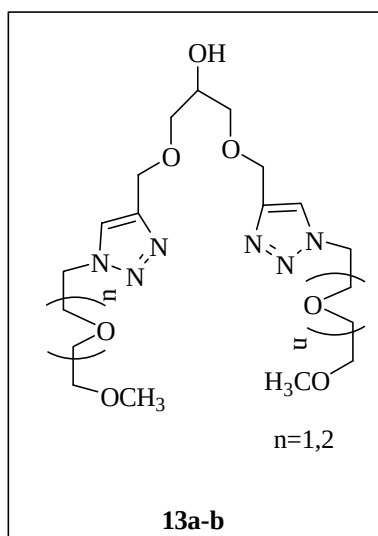
- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (11):** 2.10 (s, 6H, CH_3), 3.53 (m, 8H), 3.82 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.49 (m, 4H, CH_2N), 5.23 (s, 2H, CH_2), 5.16 (s, 2H, CH_2), 5.55 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$), 6.11 (m, 1H), 7.76 (2s, 2H, H-triazole) ; **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 18.12 (CH_3), 50.24 54.76 (NCH_2), 58.50 (CH_2OCO), 69.24

(OCH₂CH₂N), 70.37(CH₂) , 70.44 (CH₂), 120.56 (CH_{triazole}), 123.10-126.20 (CH₂=CCH₃), 146.48 (C_{triazole}), 166.34 (C=O) .

V.2.3.2. Synthèse des méthacrylates de 1,3-bis((diéthylène ou triéthylèneméthyl éther)-1H-[1,2,3]-triazol-4-yl)méthoxy)propan-2-yle

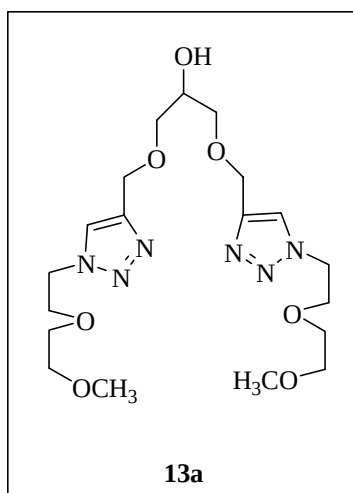
a. Synthèse des alcools bis-triazoliques (13a-b)

Dans un ballon bicol de 100 mL, on mélange (0.5g, 2.5mmol) de triazole (3a-b) avec une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) (0.14g, 2.5mmol) dissous dans 10 mL de méthanol. Le mélange est agité pendant 20 minutes à température ambiante. Par la suite, le solvant est évaporé et le sel obtenu est trituré dans l'éther éthylique puis séché. Il est solubilisé dans l'eau chaude (10ml). La température est stabilisée à 50 °C puis (0.12 g, 1.24 mmol) d'épichlorohydrine sont ajoutés goutte à goutte. La réaction est agitée pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois avec le chloroforme puis la phase organique est lavée successivement 3 fois avec une solution de soude (1N) puis avec l'eau distillée, séchée sous sulfate de sodium (Na₂SO₄) pour conduire à une huile marron.

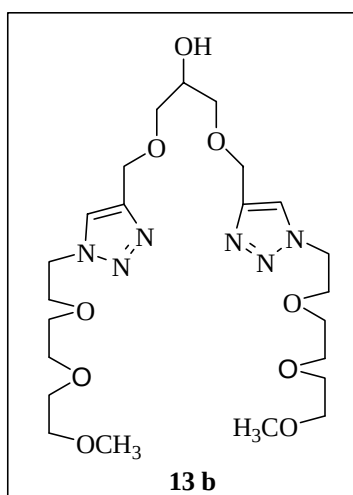


❖ Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	13a	70	458.25	Huile marron
2	13b	80	546.30	Huile marron



- RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (13a):** 2.36 (large s, 1H, OH), 3.35 (s, 6H, OCH_3), 3.49 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$), 3.59 (m, 8H, $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)$), 3.85 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=5.19\text{Hz}$), 4.56 (t, 4H, CH_2N , $^3J=5.19\text{Hz}$), 4.65 (s, 4H, $(\text{OCH}_2\text{-Trz})$, 7.75 (s, 2H, H5-triazole) ; **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 50.19 (CH_2N), 59.01 (OCH_3), 64.63 (CH_2O), 69.43 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.45 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.63 (CH_2CHCH_2), 71.69 (CH_3OCH_2), 73.71 (CH_2CHCH_2), 123.87 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 144.61 ($\text{C}_{\text{triazole}}$).

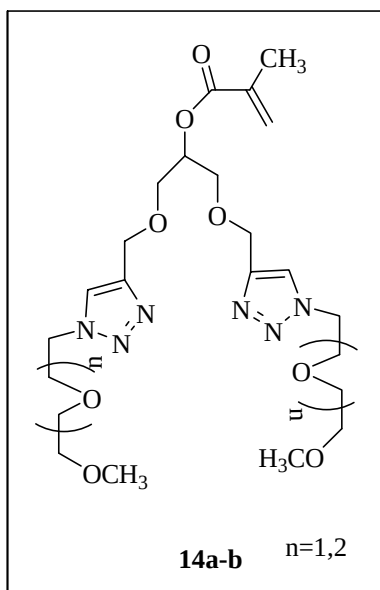


- RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (13b):** 3.10 (s, 1H, OH), 3.28 (s, 6H, OCH_3), 3.45 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$), 3.52 (m, 16H, $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$), 3.77 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $^3J=4.90\text{Hz}$), 4.44 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $^3J=4.90\text{Hz}$), 4.64 (s, 4H, $\text{OCH}_2\text{-Trz}$), 7.72 (s, 2H, H5-triazole) ; **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)) :**

50.47 ($\underline{\text{CH}_2\text{N}}$), 58.78 ($\text{O}\underline{\text{CH}_3}$), 64.31 ($\underline{\text{CH}_2\text{O}}$), 69.21 ($\text{CH}_2\text{O}\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}}$), 70.43 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\underline{\text{CH}_2}\text{OCH}_2$), 70.48 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}\underline{\text{CH}_2}$), 71.68 ($\text{CH}_2\underline{\text{CHCH}_2}$), 71.85 ($\text{CH}_3\text{O}\underline{\text{CH}_2}$), 73.76 ($\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}_2}$), 123.24 ($\underline{\text{CH}}_{\text{triazole}}$), 144.36 ($\underline{\text{C}}_{\text{triazole}}$).

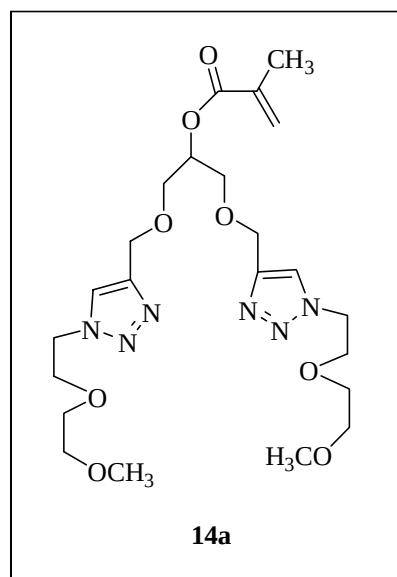
b. Synthèse des monomères méthacryliques (14a-b)

Dans un ballon bicol de 100 mL placé dans un bain de glace à 0°C, on introduit (0.4g, 3.8mmol) de chlorure de méthacryloyle et (0.57g, 5.7mmol) de triéthylamine (NEt_3) dans 10 mL de dichlorométhane sec. Le mélange est agité jusqu'à ce qu'il devienne homogène puis sont additionné (0.87g, 1.9mmol) du composé (13a-b) dissous dans 10 mL de dichlorométhane sec. La réaction est agitée à 40°C pendant 48 heures sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est par la suite, extrait 3 fois avec le dichlorométhane, lavé 3 fois avec une solution d'acide chlorhydrique (1M) puis avec l'eau distillée et enfin séché sous sulfate de magnésium (MgSO_4). Le résidu obtenu après évaporation du solvant est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 4/1).

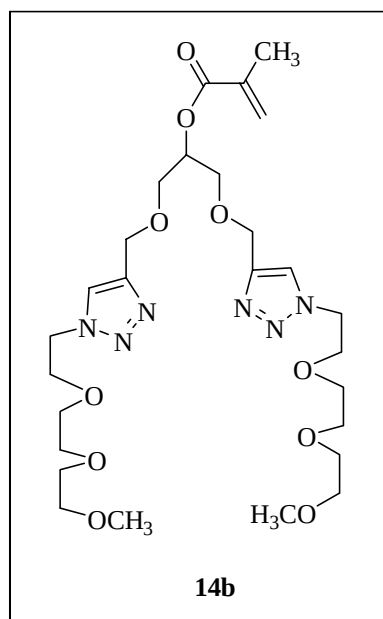


❖ Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

n	Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1	14a	76	526.28	Huile jaune
2	14b	35	614.33	Huile jaune



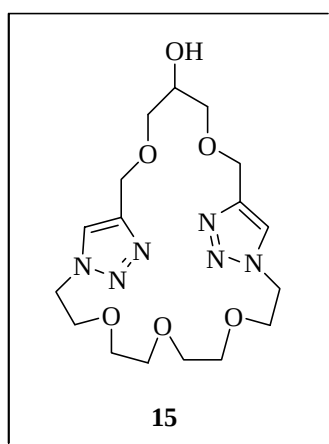
- RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (14a):** 2.07 (m, 3H, CH_3), 3.22 (s, 6H, OCH_3), 3.37 (t, 8H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $^4J=6.85$ Hz), 3.45 (m, 5H, CH_2CHCH_2), 3.73 (t, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=4.80\text{Hz}$), 4.42 (t, 4H, CH_2N , $^3J=5.30\text{Hz}$), 4.56 (s, 4H, (triazole- CH_2O), 5.35 (d, 1H, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$, $^4J=7.85\text{Hz}$, $^2J=1.18\text{Hz}$), 5.95 (d, 1H, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$, $^4J=7.85\text{Hz}$, $^2J=1.18\text{Hz}$), 7.68 (s, 2H, H5-triazole); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 20.17 (CH_3), 50.27 (CH_2N), 59.07 (OCH_3), 67.61 (CH_2O), 69.40 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 69.57 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.56 (CH_2CHCH_2), 71.12 (CH_2CHCH_2), 71.76 (CH_3OCH_2), 121.72 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 123.51 ($=\text{CH}_2$), 126.86 ($\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 142.25 ($\text{C}_{\text{triazole}}$), 165.06 ($\text{C}=\text{O}$).



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (14b) :** 2.29(s, 3H, CH_3), 3.33 (s, 6H, OCH_3), 3.51 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.58(m, 4H, OCH_2), 3.84(m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.51 (t, 4H, CH_2N , $^3\text{J}=4.74\text{Hz}$), 4.59 (m, 1H, CH_2CHCH_2 , $^3\text{J}=4.86\text{ Hz}$), 5.19 (d, 4H, CH_2CHCH_2 , $^3\text{J}=8.34\text{Hz}$), 5.25 (s, 4H, CH_2O), 5.54 (m, 1H, $\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 6.08(m, 1H, $\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 7.80 (s, 2H, triazole); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)) :** 18.20 (CH_3), 54.77 (CH_2N), 58.54 (OCH_3), 68.81 (CH_2O), 69.27 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 69.31 (CH_2CHCH_2), 70.42 (CH_2CHCH_2), 70.74 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.85 (CH_3OCH_2), 124.81 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 125.09-126.90 ($\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 142.86 ($\text{C}_{\text{triazole}}$), 167.22 ($\text{C}=\text{O}$).

c. Synthèse du monomère bis-triazolique cyclique (15)

Dans un ballon de 100 mL, on mélange (0.157g, 2.8mmol) d'hydroxyde de potassium (KOH) avec 10 mL de méthanol, puis on ajoute (0.5g, 1.4mmol) de diol triazolique (**10**). Le mélange est agité pendant 20 minutes à température ambiante puis le méthanol est éliminé avec le rotavapeur. Le sel de potassium formé est trituré dans l'éther diéthylique. Le résidu obtenu est séché et utilisé dans l'étape suivante sans autre purification. Ce sel est dissous dans de l'eau bouillante. Puis la solution est refroidie à 50 °C et (0.13g, 1.4mmol) d'épichlorohydrine est ajoutée goutte à goutte. La réaction est agitée à 50°C pendant 48 heures. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois avec le chloroforme puis sèche sous sulfate de magnésium (MgSO_4). Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 8/2). On obtient un produit d'aspect huile orange avec un rendement de 55%.



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (15):** 2.6 (OH), 3.85 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.93 (m, 4H, CH_2CHCH_2), 4.51 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3\text{J}=4.78\text{ Hz}$), 4.66 (m, CH_2O , $^2\text{J}=3.60\text{Hz}$), 4.72 (m, 1H, CH_2CHCH_2), 7.74 (s, 2H, triazole); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, δ (ppm)):** 59.16 (CH_2N), 69.32 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.36 (

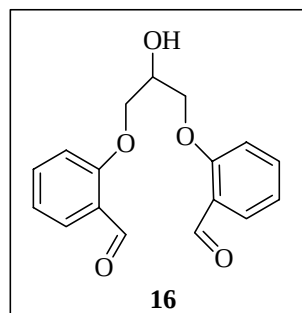
$\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2}$), 70.47 ($\underline{\text{CH}_2\text{O}}$), 71.97 ($\text{CH}_2\underline{\text{CH}_2\text{OCH}_2}$), 73.74 ($\text{CH}_2\text{CH}\underline{\text{CH}_2}$), 73.80 ($\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}_2}$), 121.93 ($\underline{\text{CH}}_{\text{triazole}}$), 147.82 ($\text{C}_{\text{triazole}}$).

V.2.4. Synthèse des monomères méthacryliques sans unité hétérocyclique

V.2.4.1. Synthèse du 1.3-bis(2-formyphénoxy)-2-propanol

a. Méthode 1

Dans un ballon monocol de 100 mL, on mélange (2.85g) d'hydroxyde de potassium (KOH) solubilisé dans 25 mL de méthanol avec (3g, 0.025mol) de salicyaldéhyde. Le mélange est agité pendant 20 minutes puis le méthanol est évaporé. Le sel obtenu est tritué dans l'éther diéthylique puis sèche. Il est resolubilisé dans l'eau chaude puis la solution est refroidie à 50°C. On ajoute par la suite, goutte à goutte (2.31g, 0.025mol) d'épichlorohydrine et l'agitation est maintenue pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est extrait avec le chloroforme et la phase organique est lavée 3 fois avec une solution de soude (1N) puis 3 fois avec l'eau distillée et enfin séchée sous sulfate de sodium (Na_2SO_4). Le solvant est évaporé et le produit est purifié par recristallisation dans le toluène. Un solide orange est obtenu de $T_f=105^\circ\text{C}$ avec un rendement de 60%.

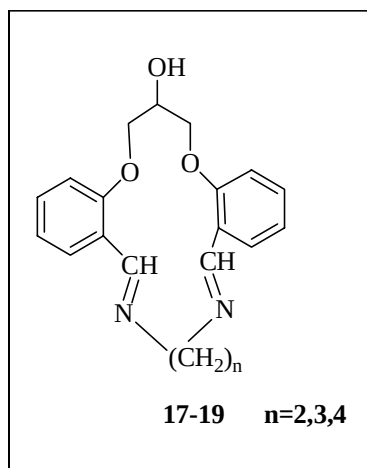


- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, $\delta(\text{ppm})$) (16):** 4.35 (d, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}_2}$, $^3J=5.16\text{Hz}$), 4.55 (quint, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}\underline{\text{CH}_2}$, $^3J=5.12\text{Hz}$), 7.05 (dd, 2H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $^4J=2.07\text{ Hz}$, $^3J=8.45\text{Hz}$), 7.11 (d, 2H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $^3J=7.51\text{Hz}$), 7.61 (ddd, 2H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $^4J=1.80\text{Hz}$, $^3J=7.41\text{ Hz}$), 7.80 (d, 2H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}$, $^4J=1.78\text{Hz}$, $^3J=7.65\text{Hz}$), 10.42 (s, 2H, $\underline{\text{CHO}}$); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, $\delta(\text{ppm})$):** 68.35 ($\text{CH}_2\underline{\text{CHCH}_2}$), 69.37 ($\underline{\text{CH}_2\text{CHCH}_2}$), 112.99 ($\underline{\text{C-Ar}}$), 121.49 (C-Ar), 125 ($\underline{\text{C-Ar}}$), 130.06 ($\underline{\text{C-Ar}}$), 136.20 ($\underline{\text{C-Ar}}$), 160.37 ($\underline{\text{C-Ar}}$), 189.95 ($\underline{\text{CHO}}$).

- **Synthèse des alcools dibenzo-aza éthers couronnes**

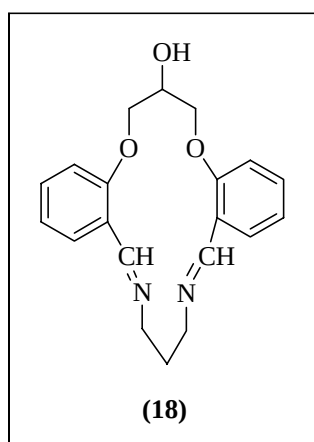
On mélange dans un ballon bicol (0.5g, 1.67mmol) de 1.3-bis (2-formyphénoxy)-2-propanol (**16**) avec (1.67mmol) de 1,3-propane diamine ou 1,4-butane diamine dans 20 mL de méthanol. La réaction est portée au reflux pendant 24 heures. Le solvant est évaporé au

minimum et on ajoute 20 mL d'eau distillée. Le mélange est extrait avec le chloroforme, puis la phase organique est lavée avec l'eau distillée et séchée sous sulfate de sodium (NaSO_4). Après évaporation on obtient un solide blanc. Le composé (**18**) est purifié par recristallisation dans le mélange de solvants dichlorométhane/éther de pétrole (1/1) et le composé (**19**) par recristallisation dans le mélange dichlorométhane/éther éthylique (1/1).



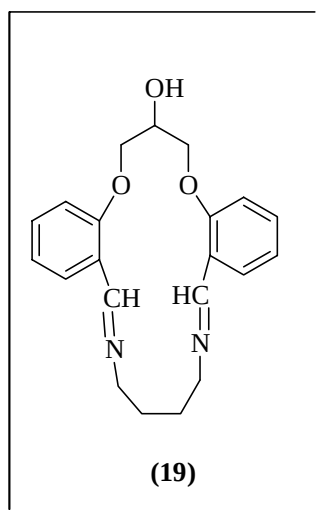
❖ Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Tf (°C)	Aspect physique
(17)	/	324.15	/	/
(18)	88	338.16	146-147	Solide blanc
(19)	75	352.18	128-130	Solide blanc



- RMN ^1H (DMSO d^6 , 300MHz, δ (ppm)) (**18**): 2.10 (quint, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^4J=5.15\text{Hz}$), 3.49 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^4J=5.16\text{Hz}$), 4.30 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$),

4.33 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$), 5.34 (s large, 1H, OH), 7.05 (m, 2H, ArH), 7.21 (d, 2H, ArH, $^3J=8.35\text{Hz}$), 7.42 (ddd, 2H, ArH, $^4J=1.72\text{Hz}$, $^3J=7.62\text{Hz}$), 7.85 (d, 2H, ArH, $^3J=8.03\text{Hz}$), 8.58 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); **RMN ^{13}C (DMSO d_6 , 75MHz, δ (ppm))**: 28.94 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 56.91 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 67.46 (CHOH), 73.15 ($\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$), 114.71 (C-Ar), 121.64 (C-Ar), 125.64 (C-Ar), 127.29 (C-Ar), 132.40 (C-Ar), 158.11 (C-Ar), 159 ($\text{C}=\text{N}$).

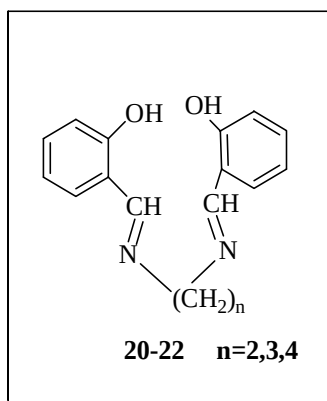


- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (19)**: 1.73 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.36 (large s, 1H, OH), 3.59 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^4J=5.93\text{Hz}$), 4.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$), 4.35 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$), 6.96 (m, 4H, ArH), 7.31 (ddd, 2H, ArH, $^3J=7.29\text{Hz}$, $^4J=1.74\text{Hz}$), 7.73 (dd, 2H, ArH, $^3J=7.82\text{Hz}$, $^4J=1.62\text{Hz}$), 8.54 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm))**: 28.24 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 59.31 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.41 (CHOH), 73.56 ($\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$), 113.45 (C-Ar), 121.06 (C-Ar), 124.84 (C-Ar), 128.90 (C-Ar), 131.9 (C-Ar), 157.90 (C-Ar), 158.76 ($\text{C}=\text{N}$).

b. Méthode 2

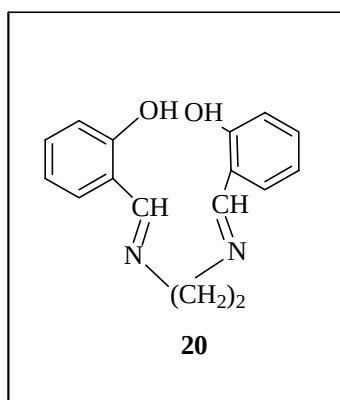
• Synthèse des intermédiaires diimines (20-22)

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 2 éq (3g, 0.025mol) de salicylaldéhyde avec 1éq (0.0125mol) de 1,2-éthane diamine, 1,3-propane diamine ou 1,4-butane diamine dissous dans 40 mL d'éthanol. La réaction est portée au reflux pendant 3 heures. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le résidu récupéré est lavé avec l'éther éthylique pour obtenir un solide jaune.

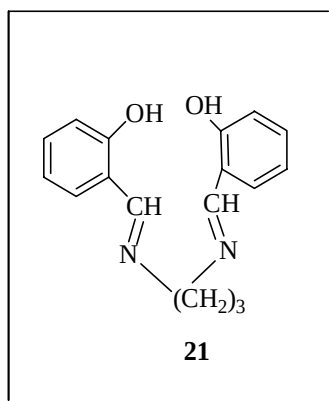


❖ Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

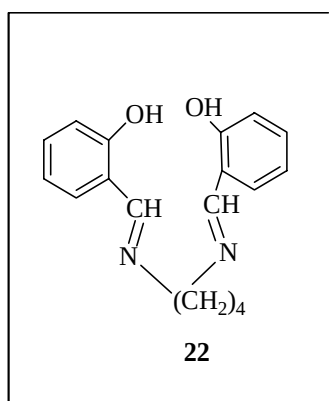
Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Tf (°C)	Aspect physique
(20)	60	268.12	132-134	Solide jaune
(21)	76	282.14	52-55	Solide jaune
(22)	60	296.15	92-94	Solide jaune



RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ (ppm)) (20): 3.94 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.88 (ddd, 2H, Ar-H, $^3\text{J}=7.57\text{Hz}$, $^4\text{J}=1.02\text{Hz}$), 6.97 (d, 2H, Ar-H, $^3\text{J}=8.05\text{Hz}$), 7.25 (dd, 2H, Ar-H, $^2\text{J}=1.60\text{Hz}$, $^3\text{J}=7.65\text{Hz}$), 7.33 (ddd, 2H, Ar-H, $^3\text{J}=7.34\text{Hz}$, $^3\text{J}=8.39\text{Hz}$), 8.37 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$) ; **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 59.75 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 116.97 ($\text{C}-\text{Ar}$), 118.65 ($\text{C}-\text{Ar}$), 118.72 ($\text{C}-\text{Ar}$), 131.52 ($\text{C}-\text{Ar}$), 132.42 ($\text{C}-\text{Ar}$), 161.01 ($\text{C}=\text{N}$), 166.52 ($\text{C}-\text{OH}$).



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz, δ (ppm)) (21):** 2.12 (quint, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=6.69$ Hz), 3.72 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^4J=6.67\text{Hz}$), 6.90 (ddd, 2H, Ar-H, $^3J=7.58$ Hz, $^4J=1.08\text{Hz}$), 7.00(d, 2H, ArH, $^3J=8.75\text{Hz}$), 7.26 (dd, 2H, ArH, $^3J=7.65\text{Hz}$, $^4J=1.64\text{Hz}$), 7.34 (ddd, 2H, ArH, $^3J=7.30\text{Hz}$, $^4J=1.72\text{Hz}$), 8.37 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, δ (ppm)):** 31.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 59.75 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 116.97 (C-Ar), 118.65 (C-Ar), 118.72 (C-Ar), 131.52 (C-Ar), 132.42 (C-Ar), 161.01 ($\text{C}=\text{N}$), 166.52 (C-OH).



- **RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ (ppm)) (22):** 1.82 (t, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J=6.39$ Hz), 3.65 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.89 (ddd, 2H, ArH, $^3J=7.57\text{Hz}$, $^4J=1.09\text{Hz}$), 6.98 (d, 2H, ArH, $^3J=7.01\text{Hz}$), 7.26 (dd, 2H, ArH, $^3J=7.3\text{Hz}$, $^4J=1.64$ Hz), 7.32 (ddd, 2H, ArH, $^3J=7.29\text{Hz}$, $^4J=1.71\text{Hz}$), 8.36 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, δ (ppm)):** 28.54 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 59.27 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 117.01 (C-Ar), 118.56 (C-Ar), 118.77 (C-Ar), 131.23 (C-Ar), 132.18 (C-Ar), 161.22 ($\text{C}=\text{N}$), 164.97 (C-OH).

• Synthèse du composé (18-19)

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 1 éq (0.5g, 1.8mmol) du composé (21-22) et (0.2g) d'hydroxyde de potassium (KOH) dissout dans 20 mL le méthanol. Le mélange est agité pendant 20 min à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le sel de potassium formé

est lavé avec l'éther diéthylique. Le résidu obtenu est séché et utilisé dans l'étape suivante après dissolution dans 20 mL d'eau chaude. La solution obtenue est refroidie à 50°C et (0.16g, 1.8mmol) d'épichlorohydrine est ajouté goutte à goutte. La réaction est agitée à 50°C pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est extrait 3 fois avec le chloroforme et la phase organique est séchée sous sulfate de magnésium (MgSO_4). Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 4/1) pour conduire au produit sous forme d'un solide blanc.

❖ Les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau suivant :

Produits	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Tf (°C)	Aspect physique
18	50	338.16	146-147	Solide blanc
19	48	352.18	128-130	Solide blanc

V.2.4.2. Synthèse des monomères méthacryliques dibenzo aza éther couronne

Dans un ballon bicol de 100 mL placé dans un bain de glace, on place (0.2g, 2.1mmol) de chlorure de méthacryloyle, (0.58g, 5.7mmol) de triéthylamine (NEt_3) dans 10 mL de dichlorométhane sec. Le mélange est agité jusqu'à homogénéisation puis on ajoute une solution de (0.67g, 1.9mmol) de composé (**18**) ou (**19**) dissous dans 10 mL de dichlorométhane. La réaction est chauffée à 40°C et agitée pendant 48 heures sous atmosphère d'azote. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$: 4/1).

V.2.5. Synthèse des polymères par polymérisation en émulsion

V.2.5.1. Synthèse des polymères par procédé batch

Dans un réacteur de 80 mL muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on place 50 mL d'eau désionisée qui est chauffée à 70°C. On ajoute (3g, 0.027mol, 6wt%) de styrène ou de styrène- d^8 et une quantité donnée du monomère (5a-b). Après stabilisation de la température, la polymérisation est initiée par l'ajout de 1 mL d'une solution de persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (0.1g/1mL). La réaction est maintenue à cette température sous agitation pendant 21 heures.

Les homopolymères de référence polystyrène et polystyrène perdeutééré ont été préparés selon le même procédé sans addition des monomères acryliques (5a) et (5b).

Tableau. Composition des Latex préparés par procédé batch.

Réactifs	PS	SDZ1	SDZ2	SDZ3	STZ1	STZ2	SdDZ	SdTz
Styrène (g)	3	3	3	3	3	3	-	-
Styrène-d⁸ (g)	-	-	-	-	-	-	3	3
5a (g)	-	0.1	0.2	0.3	-	-	0.2	-
5b (g)	-	-	-	-	0.1	0.2	-	0.2
KPS (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Eau (g)	50	50	50	50	50	50	50	50

V.2.5.2. Synthèse des polymères par procédé « shot-growth »

Dans un réacteur de 80 mL muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on place 50 mL d'eau désionisée qui est chauffé à 70°C. On ajoute par la suite, (3g, 0.027mol, 6wt%) de styrène ou styrène deutéré. Le milieu est agité jusqu'à stabilisation de la température, puis une solution aqueuse de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) (0.1g/1mL, 0.37mmol, 3wt%) est additionnée. La réaction est agitée pendant 21h, puis une quantité donnée de monomère (5a-b) et (0.6g, 0.0053mol, 1.2wt%) de styrène ou styrène deutéré sont ajoutés à la semence de styrène. Le mélange est agité pendant 2h puis une autre quantité de KPS est additionnée. La réaction de polymérisation est laissée pour 21 heures supplémentaires.

Tableau. Composition des latex préparés par procédé « shot-growth »

Réactifs	PSd	SSdDZ	SSdTZ
Styrène-d⁸ (g)	3 + 0.6	3 + 0.6	3 + 0.6
5a (g)	-	0.2	-
5b (g)	-	-	0.2
KPS (g)	0.2	0.2	0.2
Eau (g)	50	50	50

Conclusion

Générale

Conclusion générale

L'intérêt d'utiliser des polymères chélateurs dans les technologies de séparation et de détection d'ions de métaux lourds présents dans les milieux aquatiques est largement établi. Une exposition optimale des groupes chélateurs actifs greffés sur le support polymère pour une meilleure interaction avec les polluants reste toutefois un des défis à relever pour des applications plus performantes.

Nous avons ainsi développé dans ce travail des nouveaux monomères chélatants dans le but de préparer des particules de latex fonctionnalisées par ces chélates. Les structures core-shell permettent une meilleure orientation des fonctions actives à la surface des particules de polymères et par conséquent une meilleure réactivité en solution.

Les monomères acryliques ou acrylamides ciblés comprennent un ou deux cycles 1,2,3-triazoles et des chaînes monométhyl diéthylène glycol ou monométhyl triéthylène glycol, qui constituent des multiples sites de complexation pour les ions métalliques.

Plusieurs séries de monomères ont été ainsi synthétisées par des voies de synthèses simples et efficaces qui se basent principalement sur des réactions de cycloaddition dipolaire 1,3 catalysées par le cuivre. Ce click réaction a permis d'accéder exclusivement aux régioisomères 1,4 avec de bons rendements.

Nous avons démontré à travers une étude par spectroscopies IR que le monomère acrylate de 4-méthyl 1-((diéthylène glycol) méthyl éther)-1*H*-1,2,3-triazole (5a) était apte à complexer les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} . Les complexes correspondants sont en cours d'analyse par diffraction de rayons X afin de définir les sites d'interactions misent en jeu.

La polymérisation de ce monomères et son analogue acrylate de 4-méthyl 1-((triéthylène glycol) méthyl éther)-1*H*-1,2,3-triazole (5b) par la technique de polymérisation en émulsion en batch sans tensioactif en présence du styrène comme comonomère a conduit à des particules de latex fonctionnalisées par les unités PEG-triazoliques. Nous avons montré que les deux monomères affectent fortement le taux de conversion de la polymérisation, la taille finale des particules et la densité des charges en surface. Le monomère 5a portant la chaîne hydrophile la plus courte a permis la formation de particules monodisperses de plus petite taille.

La Taille des particules préparée ainsi que la densité des charges à leur surface s'est avérée être aussi dépendante de la concentration en monomère. En raison du caractère partiellement hydrophile des monomères, la formation concomitante d'homopolymère polytriazolique a été mise en évidence par étude RMN ^1H particulièrement dans le cas du monomère (5b). Il est envisageable de considérer qu'en plus des groupes ioniques provenant de l'initiateur, ces homopolymères participeront à la stabilité des latex *via* des interactions électrostatiques.

Ces monomères ont ensuite été engagés avec succès en polymérisation en émulsion avec le styrène- d^8 en utilisant les procédés batch ou par croissance discontinue (shot-growth polymerization). Nous avons noté que l'utilisation de styrène deutéré affecte considérablement le processus de polymérisation et la morphologie et la taille des particules.

Le procédé shot-growth défavorise la formation des particules de copolymère en faveur de l'obtention d'homopolytriazoles solubles dans l'eau dont la concentration a été déterminée par analyse RMN du proton et confirmée par les valeurs élevées de densités de charges superficielles enregistrées par mobilité électrophorétique pour les latex fonctionnalisés obtenus.

L'évaluation des propriétés de rétention du latex SDZ3 envers les ions Pb (II) a été réalisée par la méthode d'adsorption en bath en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) pour quantifier les quantités résiduelles d'ions en solution.

Nous avons montré que le processus d'adsorption dépend fortement du pH du milieu et de la concentration initiale de l'ion. Une rétention maximale a été observée à pH 5,5 après un temps de contact de 300 min. Le modèle cinétique de second ordre est celui qui décrit le mieux le système étudié. Les données d'adsorption expérimentales à l'équilibre ont été décrites par le modèle d'isotherme de Langmuir indiquant un mécanisme d'adsorption monocouche. Une valeur de capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 344.82 mg/g a été obtenue pour ce matériau bien supérieure à celle rapportée dans la littérature pour des ligands supportés par des polymères ce qui laisse penser que le latex fonctionnalisé est potentiellement intéressant comme matériau dépolluant.

Afin de réduire la formation d'homopolymères hydrosolubles et optimiser les taux d'incorporation des monomères triazoliques dans la matrice polymère de base, nous avons développé de nouvelles nanoparticules de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) monodisperses. Le but étant de les utiliser ultérieurement comme supports pour le greffage

des monomères triazoliques. Ces nanoparticules ont été synthétisées par un procédé combiné à base de polymérisations en dispersion et en émulsion en utilisant un mélange méthanol/eau comme milieu dispersant. L'influence de la composition de ce milieu ainsi que la concentration du stabilisant et le type et la concentration de l'initiateur sur la stabilité colloïdale, la taille des particules, leur distribution des tailles et le pourcentage de conversion a été étudiée. Des particules de PMMA submicroniques d'une taille d'environ 760 nm avec une distribution de taille étroite, une conversion élevée (91%) et une bonne stabilité durant le processus polymérisation ont été obtenues en utilisant un rapport méthanol/eau 50/50, des concentrations d'initiateur 2,2'-azobisisobutyronitrile et de stabilisant polyvinylpyrrolidone égale à 1% en poids par rapport au monomère et au solvant, respectivement. Nous avons montré que l'augmentation de la polarité du milieu de dispersion (rapport méthanol/eau) à 30/70 induit une diminution de la taille des particules de PMMA et leur conversion à 345 et 72%, respectivement. L'initiateur KPS soluble dans l'eau conduit à des particules de PMMA monodisperses de tailles égales 1,0 μm . Le mécanisme de polymérisation ainsi que la morphologie des particules générées sont étroitement liés à la polarité du solvant et la concentration du stabilisant et de l'initiateur.

Nous envisageons à court terme d'utiliser ces monomères pour la conception de systèmes hybrides à structure core-shell avec un cœur à base PMMA ou de nanoparticules de silice et/ou d'oxyde de fer. Le but étant d'accéder à des matériaux plus facilement utilisables sur le plan pratique et pour des applications à grande échelle. Pour les particules hybrides, une séparation par simple aimantation des nanoparticules magnétiques ou par filtration des perles de silice sera suffisante après le processus d'adsorption.

Publication et communications

Articles publiés

1. Lahmar Hadjira, Salima Saïdi-Besbes, Abdelhamid Elaissari, Aicha Derdour
Poly (1, 2, 3-triazole) latex particles: synthesis and chelating properties,
Journal of Colloid Science and Biotechnology, 4 (1), 64-70, (2015).
2. Ibrahim Badr, Hadjira Lahmar, Chariya Kaewsaneha, Salima Saidi-Besbes,
Abdelhamid Elaissari , Preparation and Characterization of Poly(methyl methacrylate)
Particles by Combined Dispersion and Emulsion Polymerization,
Macromolecular Research, 26 (9), 819-824, (2018).
3. Hadjira Lahmar, Ibrahim Badr , Chariya Kaewsaneha, Abdelhamid Elaissari, Salima
Saidi-Besbes, 1,2,3-triazole functionalized polystyrene and perdeuterated polystyrene
chelating latexes, Colloid and Polymer Science, 297 (7-8), 1119-1131,(2019).

Communication nationaux et internationaux

- Lahmar Hadjira, Mokedem Zakaria, Benouda Z, Mekki Soufiane, Derdour Aicha,
Saidi-Besbes Salima, Nanoparticules magnétiques portant des unités triazolique :
synthèse t caractérisation Colloque international de chimie hétérocyclique CICH5
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (24-26
septembre 2013)
- Lahmar Hadjira, Saidi-Besbes Salima, Metal complexing latex based on poly(1.2.3-
triazole):Synthesis and chelating properties (Italy 1 March 2015)
- Lahmar Hadjira, Derdour Aicha, Saidi-Besbes Salima,
1.2.3-triazole based acrylamide monomers for environmental remediation
1 er journées Internationales de chimie hétérocyclique et ses Application :
JICHA 1-2016(Tunis 1-2 Juin 2016)



Poly(1,2,3-triazole) Latex Particles: Synthesis and Chelating Properties

Lahmar Hadjira¹, Salima Saïdi-Besbes^{1,*}, Abdelhamid Elaissari², and Aicha Derdour¹

¹ Université d'Oran, Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), Département de chimie,
Faculté des sciences exactes et appliquées, BP 1524 EL Mnaouer, 31000 Oran – Algérie

² University Lyon-1, Villeurbanne; CNRS, UMR-5007, LAGEP- CPE; 43 bd 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne, France

This work aims to prepare polymer latex particles bearing chelating compound. Latex particles were prepared via emulsion polymerization process using the functional monomer as the main monomer. The prepared functional monomer was characterized in terms of NMR analysis. UV-visible and FTIR spectroscopies were used to investigate the chelating properties of a novel polymeric agent based on 1,2,3-triazole acrylic derivative. Stability constants and average coordination numbers were determined by applying the molar ratio method. Results indicate that one metal ion is coordinated by two triazole units. The prepared polytriazole polymer forms stable complexes in the following metal ion affinity order: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

Keywords: Triazole Polymer, Metal Ions, Chelation, Latex Particles, Molar Ratio Method.

1. INTRODUCTION

Pollution due to heavy metals is an issue of great environmental concern. These persistent pollutants occur in water and soils as a result of mining smelting, manufacturing, agricultural and waste disposal technologies.^{1–3} Among the methods used for metal remediation, polymer ligands have attracted considerable interest due to their high efficiency, easy handling, availability of different adsorbents, reusability and cost effectiveness.^{4–7} In comparison with low cost adsorbents, the chemical functionalization of these derivatives can be easily adjusted to provide the desired specific interaction between the functional group and the target pollutant leading to high selective systems. Polymer ligands are generally provided as insoluble chelating resins where the functional groups present in the chelating part of the polymer (e.g., heteroatom or carboxylic functions) are the origin of the coordination reaction, leading to metal-polymer complexes formation. The reactivity of supported ligands is, however, closely tied to the accessibility of metal ions to active sites.⁸ Thus, considerable efforts have been done for tailoring novel polymeric chelating materials exhibiting selective and fast complexation of metal ions. In addition they can be reused several times for metals removal from aqueous media. This feature is very important from the economic point of view. In this regards, different methods were used to prepare these materials. Among these

methods, chemical modification of polymers to introduce low molecular weight ligands of varying ionic affinities^{9,10} or copolymerization reaction of chelating monomer with different main monomers^{11,12} are commonly used.

Generally, nitrogen containing compounds are widely used as chelating agents for metal ions. More particularly, cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) is an organic compound with the formula $(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, and it is considered as macrocyclic ligand, which binds strongly to many transition metal cations. Cyclam functionalized ligands were prepared by using microemulsion copolymerization. They showed a very high selectivity to cupric ions with binding capacity of up to 0.65 mmol of Cu/g. Other amine ligands ($-\text{CH}_2\text{NR}_2$, where $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , or $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) immobilized on cross-linked polystyrene beads exhibited a pH dependent high affinity and selectivity for $\text{Hg}(\text{II})$ from aqueous solutions.¹³

In the last decade, the five-membered aromatic nitrogen heterocycles have attracted particular interest as ligands due to their ability to act as polydentate ligands since they contain potentially two, three or four nitrogen-donor atoms. Examples of such versatile heterocycles used for the preparation of coordination materials include pyrazole,¹⁵ imidazole,¹⁵ 1,2,4-triazole,¹⁶ 1,2,3-triazole¹⁷ and tetrazole ligands.¹⁸

Polymers functionalized with these ligands showed superior chelation properties for removing of heavy metals from their aqueous solutions. For example, poly(glycidyl methacrylate) resins modified with pyrazole, imidazole

* Author to whom correspondence should be addressed.

and 1,2,4-triazole selectively removed Cu(II) from solution containing Cd(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) at pH > 2.5.¹⁹ Furthermore, polymeric ligands based on poly(*N*-vinyl imidazole) exhibited a stoichiometric ratio (1:4) with Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ and Co²⁺ and showed highest formation constant for poly(*N*-vinyl imidazole)-Cu²⁺ complex system.¹⁵ In addition, poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1,2,4-triazole) beads with an average diameter of 150–200 μm were prepared by copolymerization reaction of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) with 1-vinyl-1,2,4-triazole (VTAZ) and applied for removal of lead, mercury, and cadmium ions from aqueous solutions.²⁰ The affinity order toward triazole group on a molar basis was significantly pH dependent and it was as follows: Hg(II) > Cd(II) > Pb(II).

To the best of our knowledge, there are no studies previously reported on the complex formation of poly(1,2,3-triazole) with metal ions. Thus, the aim of the present work is to prepare and investigate the complexation behavior of novel 1,2,3-triazole based latex particles towards different divalent metal ions using UV-visible and IR spectroscopies. The complexes formation constants were calculated using the molar-ratio method.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

All the reagents were purchased from Aldrich and used as received. The solvents were of commercial grade quality and were dried and distilled before use. Methylene chloride was distilled over calcium hydride. 4-Azido-1-bromobenzene was prepared according to Nolting and Michel method²¹ with a yield of 92%. CuCl₂ · 2H₂O, CoCl₂ · 6H₂O and NiCl₂ were supplied by Aldrich.

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of (1-(4-Bromophenyl)-1H-1,2,3-Triazole-4-yl)Methanol

A mixture of 4-azido-1-bromobenzene (7.26 mmol), propargyl alcohol (7.26 mmol), CuI (0.726 mmol) and a catalytic amount of triethylamine in 30 ml of ethanol/water (1/1) mixture were stirred at 70 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered and the obtained solid was washed with distilled water, and then recrystallized from hexane to give a solid material with a yield of 87%, and m.p. 160 °C.

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): 2.34 (*s*, 1H, OH), 4.85 (*s*, 2H, CH₂), 7.55 (*d*, 2H, Ar-H, ³*J* = 9.31 Hz), 7.61 (*d*, 2H, Ar-H, ³*J* = 9.31 Hz), 7.98 (*s*, 1H, H₅-triazole); ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): 59.55, 116.90, 123.10, 128.00, 131.73, 132.26, 144.50.

2.2.2. Synthesis of Monomer

In a round bottom flask placed in an ice bath, acryloyl chloride (0.089 g, 0.99 mmol) was mixed with

triethylamine (0.29 g, 2.97 mmol) in 6 ml of freshly distilled dichloromethane. When the mixture became homogeneous, 0.2 g (0.9 mmol) of (1-(4-bromophenyl)-1H-1,2,3-triazole-4-yl)methanol dissolved in 6 ml of distilled dichloromethane were added. After 48 hours of stirring at 70 °C under nitrogen, water was added and the organic phase was extracted three times, washed three times with 1 M HCl solution, then washed three times with distilled water and finally dried over anhydrous magnesium sulfate (MgSO₄). After evaporation of solvent, the obtained residue was purified by column chromatography (eluent: CH₂Cl₂/AcOEt 10/1). The yield obtained was 68 wt% with m.p. = 110 °C.

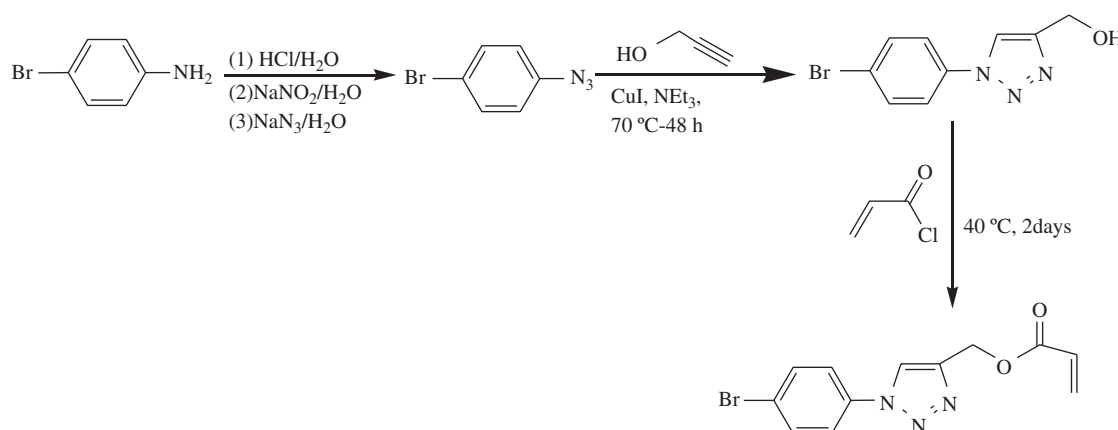
IR (KBr) ν /cm⁻¹: 3148 (*s*, Ar-H), 1727 (*s*, C=O), 1200 (*s*, C-O), 1615 (*s*, C=C); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.32 (*s*, 2H, CH₂O), 5.81 (*dd*, 2H, =CH₂, ³*J*_{cis} = 10.32 Hz, ²*J* = 1.54 Hz), 6.08 (*dd*, 2H, -HC=CH₂, ³*J*_{cis} = 10.32 Hz, ³*J*_{trans} = 17.19 Hz), 6.40 (*dd*, 2H, =CH₂, ³*J*_{trans} = 17.19 Hz, ²*J* = 1.54 Hz), 7.58 (*m*, 4H, Ph), 7.99 (*s*, 1H, H₅-triazole), ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): 57.55 (CH₂O), 121.99 (CH-N), 122.64 (C-Br), 127.89 (C-N), 131.74 (HC=CH₂), 132.96 (HC=CH₂), 135.85 (CH, Ph), 143.79 (=C-CH₂O), 166.01 (C=O).

2.2.3. Preparation of Latex Particles

The preparation of functionalized latex particles was conducted via radical emulsion polymerization of the prepared monomer in presence of a stabilizing surfactant. Briefly, in a three-necked flask were placed 10 ml of water containing 0.0233 g (0.081 mmol) of sodium dodecyl sulphate (SDS). After purging with nitrogen for 30 min, the temperature was raised to 80 °C then 0.2 g (0.65 mmol) of chelating monomer was charged. Then, 0.019 mmol of potassium persulfate (KPS) initiator was added and the reaction was maintained at this temperature under continuous stirring for 12 hours. Monomer conversion was estimated gravimetrically and by NMR analysis of the resulting polymer and the corresponding serum using the following procedure: to a fraction of latex, methanol was added and the flocculated polymer was separated by centrifugation, washed twice with water then dried and analyzed by ¹H-NMR in CDCl₃. The obtained serum was also dried then analyzed by ¹H-NMR in order to quantify the residual monomer.

2.3. Characterization and Techniques

Chemical structure of the prepared monomer and its corresponding homopolymer was confirmed by ¹H and ¹³C-NMR spectra, which were recorded on a Bruker 300 MHz spectrometer. Tetramethylsilane (TMS) was used as an internal reference for chemical shifts. Thin-layer chromatography (TLC) was carried out on aluminum plates precoated with Merck silica gel 60F254 and visualized by means of ultraviolet fluorescence quenching or iodine vapor. Complexation interaction of the prepared



Scheme 1. Monomer synthesis.

polymer with metal ions was investigated using infrared spectroscopy (FT-IR) analysis, which was carried out on a Jasco-4200 Fourier transform infrared spectrometer using KBr pellets. UV-visible spectroscopy was conducted on 6800 UV-VIS spectrophotometer Janway. A preliminary examination of morphology and particle size of the prepared latex particles was performed on Transmission electron microscope TEM (Phillips CM120, CMEABG,

University of Claude Bernard Lyon 1). By drying highly diluted latex dispersion in water on a carbon-coated copper grid at room temperature overnight before TEM imaging.

Particle size and size distribution measurements were carried out by dynamic light scattering technique (DLS) using Zetasizer V 6.01, Malvern instruments Ltd.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis

In this study, a novel chelating monomer bearing 1,2,3-triazole unit was synthesized through an easy synthetic pathway based on 1,3-dipolar cycloaddition reaction between 4-bromo-phenylazide and propargyl alcohol catalyzed by CuI (Scheme 1). In this condition, only the 1,4-regioisomer was obtained. Its structure was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR analysis and examination of relevant literature.²² This derivative was then reacted with acryloyl chloride to get its corresponding acrylic monomer with good yield. The polymerization of this monomer was conducted by batch emulsion polymerization at 80 °C in presence of the conventional surfactant SDS (at its critical micelle concentration (CMC)) and KPS as radical initiator. Gravimetric analysis indicated the high monomer conversion, which reached to 98%.

The same result was obtained based on ^1H NMR analysis of the dried serum. The quantity of residual monomer was negligible suggesting that almost all the monomer was polymerized. ^1H NMR of the polymer solid obtained after

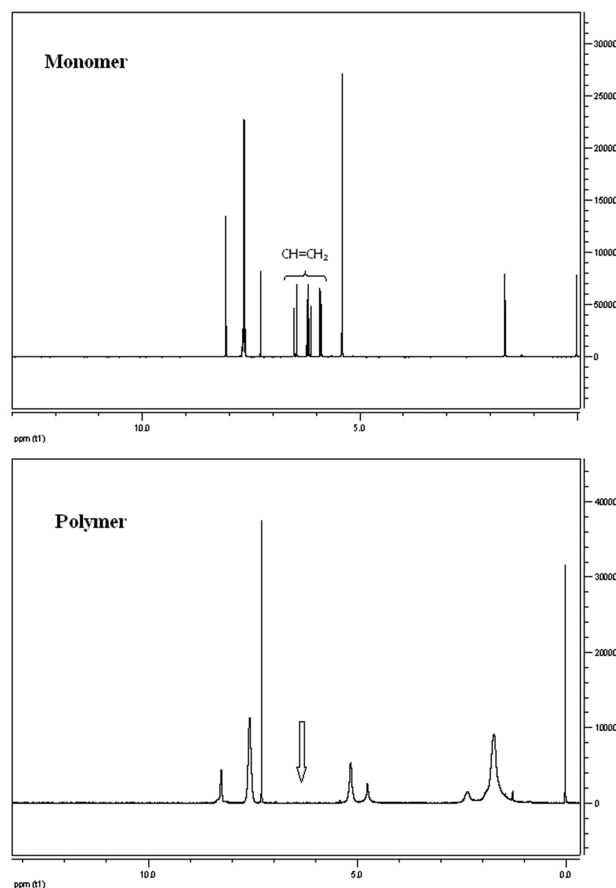


Fig. 1. ^1H NMR spectra of triazole monomer and its corresponding homopolymer.

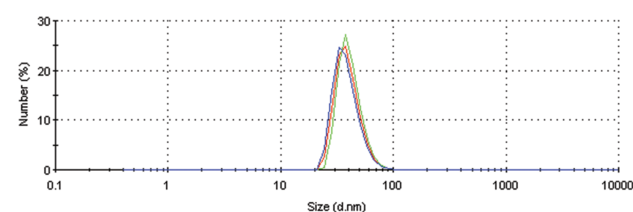


Fig. 2. Particle size distribution diameter from DLS analysis.

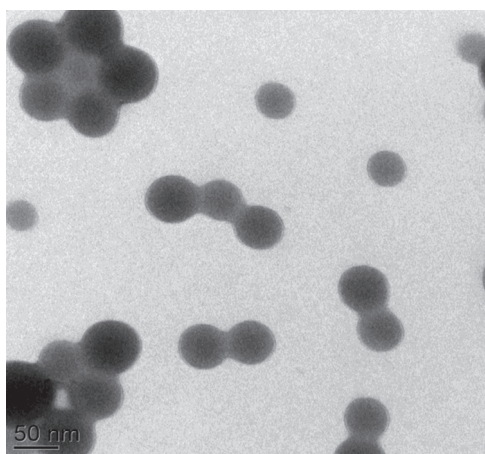


Fig. 3. TEM micrograph of the synthesized latex particles. Scale bar is 50 nm.

centrifugation showed the complete disappearance of the ethylenic protons signals (Fig. 1).

Final latex particles were analyzed with respect to particle size and size distribution using both DLS and TEM measurements. The latex particles exhibited spherical morphology with a narrow size distribution ($PDI = 0.15$) and a mean particle size of 59 nm (Figs. 2 and 3).

3.2. Complexation

The complexation behavior of the prepared triazole polymer was studied towards three metal ions: Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} . UV-visible spectrophotometry was used to evaluate the interaction between the polymer and the metal ions (Fig. 4). The maximum absorbance bands of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} are summarized in Table I. The absorbances

Table I. Maximum absorbance of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} aqueous solutions.

	Maximum absorbance bands at specific wavelength λ (nm)		
	Latex	Metal-ion	Polymer-metal ion complex
Cu^{2+}	197, 254	200, 210, 802	202, 260, 755
Co^{2+}	197, 254	194, 264 and 512	194, 203, 270, 512
Ni^{2+}	197, 254	198, 230, 394, 660 and 720	200, 250, 394, 648 and 696

of polymer (PTriaz) were measured at 197 and 254 nm, which corresponding to the $\pi-\pi^*$ transition of the carbonyl and phenyl groups, and $n-\pi^*$ transition of the $N=N$ of the heterocycle, respectively. As shown in Figure 3, the polymer exhibits no absorbance bands in the region 450–900 nm. As the polymer was added to Cu^{2+} solution, the band of polymer at 254 nm shifted to a longer wavelength at 260 nm and the maximum absorbance of Cu^{2+} (802 nm) shifted to a shorter wavelength at 755 nm. In addition, its intensity was increased with the successive addition of polymer to Cu^{2+} solution. This comparative study was represented in Figure 4, which shows the UV-Vis spectra of monomer, Cu^{2+} solution, polymer and its corresponding complex (PTriaz- Cu^{2+}).

The same behavior was also noticed for the reaction of polymer with Co^{2+} and Ni^{2+} solutions (UV spectra are not shown here). In the first case, a shoulder of the band of Co^{2+} at 194 nm was observed at 203 nm in the polymer- Co^{2+} solution, while the band at 264 nm was shifted to a longer wavelength at 270 nm. The band at 512 nm remains unchanged.

In the case of Ni^{2+} , the main absorbance bands were obtained at 660 and 720 nm. These bands were shifted

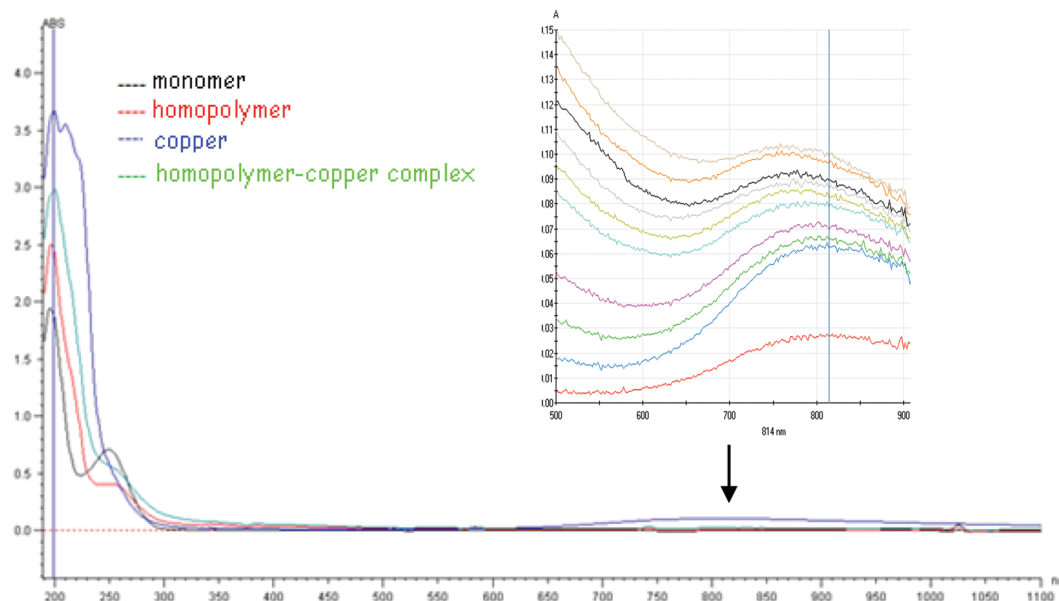


Fig. 4. UV-visible spectra of monomer, PTriaz homopolymer, aqueous solution of Cu^{2+} and PTriaz- Cu^{2+} complex. The inset figure corresponds to a magnification of PTriaz- Cu^{2+} triazole spectrum in the region 500–800 nm after successive polymer addition.

to 648 nm and 696 nm, respectively, and their intensities increased with increasing the quantity of polymer added to metal ion solution.

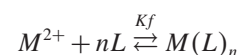
The coordination number between the chelating polymer and the metal ions was determined using the molar ratio method. Based on this method, a series of metal ion solutions are prepared, where the concentration of the

metal ions is kept constant and the concentration of the ligand is varied. Then, the maximum absorbance values of polymer-metal ion complex solutions are plotted against ligand/cation molar ratios. Thereafter, two lines of different slopes are obtained, and the intersection point corresponding to ligand/metal molar ratio is determined.^{23–25}

In this study, different solutions having a polymer/metal ion molar ratio ranging from 1 to 3 were prepared and their absorbance values were measured at the maximum wavelength of the complex. The resulting graphs are represented in Figures 5(a)–(c). As clearly seen from these figures, the average coordination number between polymer ligand and the three metal ions is the same and it was estimated at 1:2.

The stability of the different complexes is another parameter that could be also determined from data resulting from the molar ratio method.

For a typical complex formation reaction:



Where M^{2+} is the metal ion, L : the chelating unit of the polymer ligand and n the coordination number of the metal ion (2 for our systems). The complex-ion formation (equilibrium) constant K_f can be calculated by the following equation:^{26, 27}

$$K_f = \frac{M(L)_n}{(M)(L)^n} = \frac{1 - \alpha}{\alpha(\alpha n C)^n}$$

Where α is the degree of dissociation which is calculated by using the following equation:

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$$

Where A_m is the absorbance of the complex when an excess of reagent is used (maximum absorbance) and A_s is the absorbance of the complex at equilibrium and C is the complex concentration. The equilibrium constants of the studied metal ions are collected in Table II.

As clearly seen from Table II, polytriazole polymer forms stable metal ion complexes in the order $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$. The electronic properties of the different atoms present in the ligand as well as metal ions properties govern the complexation process. It is admitted that the higher the metal ionic potential (which is related to metal ion charge/radius ratio), the higher will be its tendency to attract electrons of the ligand, and hence the complex formed will be the most stable.²³ For cations having the

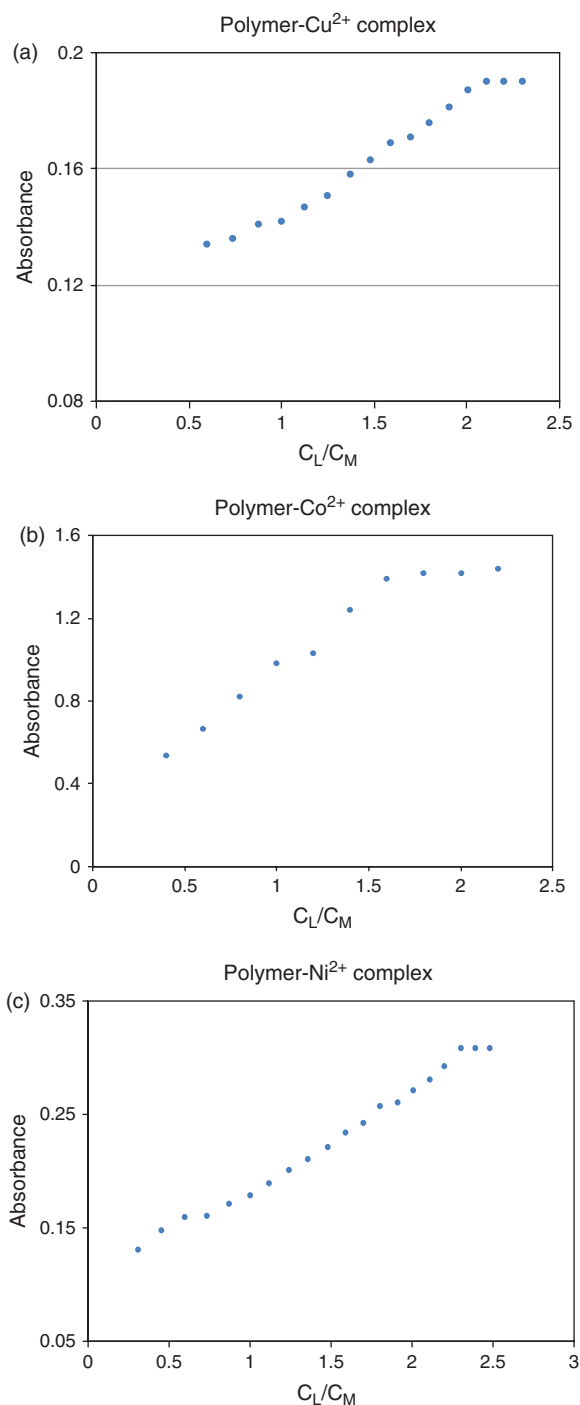


Fig. 5. Determination of stoichiometry of (a) Ptri-Cu²⁺ ($\lambda = 755$ nm), (b) Ptri-Co²⁺ ($\lambda = 270$ nm), (c) Ptri-Ni²⁺ ($\lambda = 648$ nm) complex systems by molar ratio method at 25 °C.

Table II. K_f values of PTriaz-metal system [$[M^{2+}] = 6.78$ mmol/L].

PTriaz-metal system	$K_f (\times 10^{-8})$
PTriaz-Cu ²⁺	3.09
PTriaz-Co ²⁺	0.139
PTriaz-Ni ²⁺	0.173

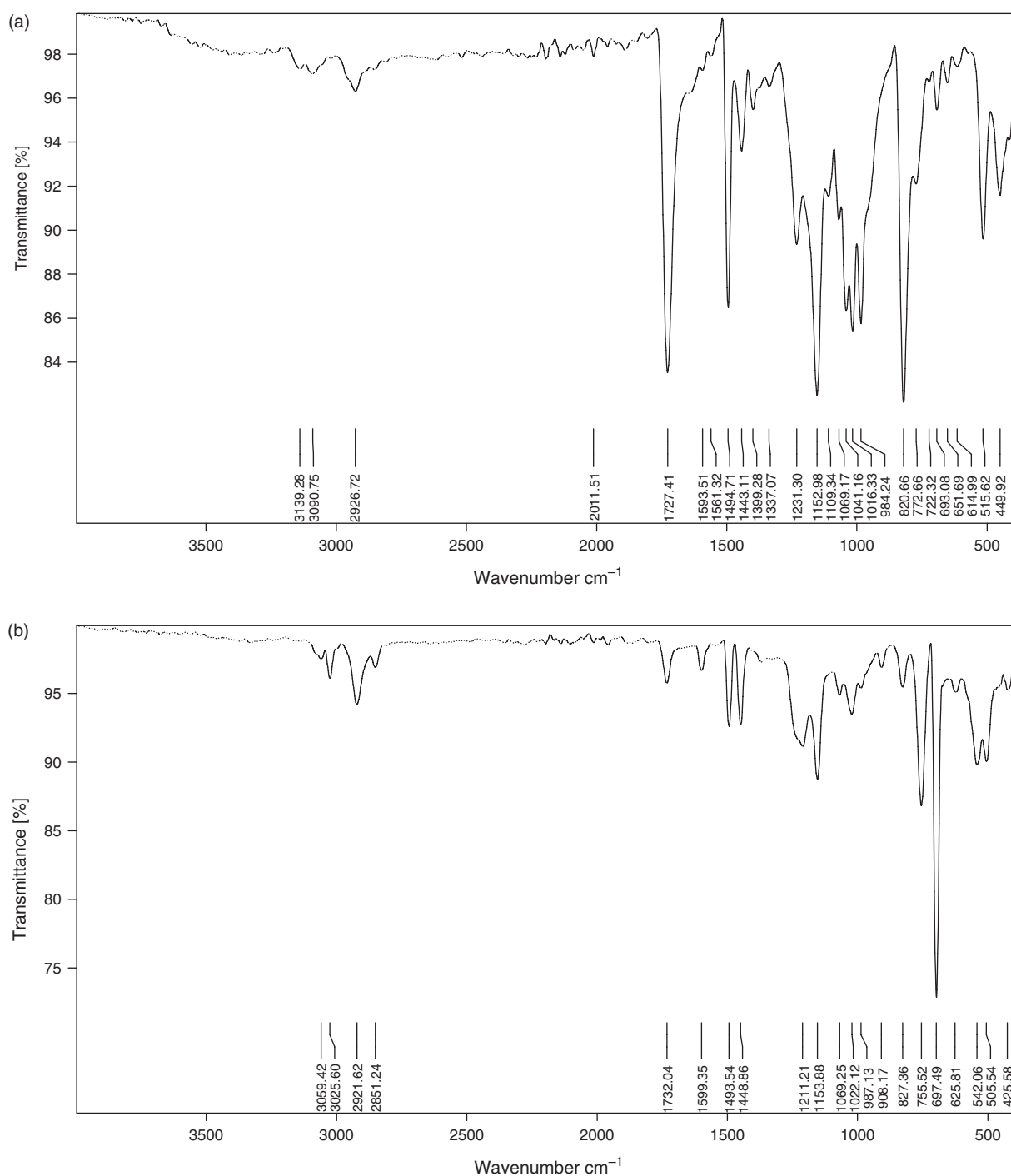


Fig. 6. Infrared spectra of PTriaz polymer (a) and Ptriz- Cu^{2+} complex (b).

same charge, the stability of complexes decreased with the increase of the ionic radii; smaller is the ion, easier it reacts with the ligand. The charge/radius ratio for the studied metal ions increased in the order $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. This classification is consistent with the obtained complex stabilities.

The acidic character of metal ions may also have an impact on ligand-ion interaction. In fact, triazole ring exhibits potentially three nitrogen-donor atoms and can

thus act as a polydentate ligand. Since copper ions (Cu^{2+}) are the most acidic, among the metal ions used, therefore it reacts more easily with ligand.

FT-IR spectrometry was also used to investigate the complexation reaction of the synthesized polymer with copper ion. As shown in Figure 6, the polytriazole polymer spectrum presents the characteristic intense absorption band at 1727 cm^{-1} which related to the stretching vibrations of the carbonyl group of the ester function. This

band shifted to a slightly higher wavelength and become less intense in the polymer-Cu²⁺ complex. In addition, the absorption band at 1231 cm⁻¹ ascribed to the C–N function shifted to a lower wavelength at 1211 cm⁻¹. The bands at 1494 cm⁻¹ and 1152 cm⁻¹ corresponding to the vibration of N=N and C–O functions, respectively, remain constant but with substantial low intensities. It is interesting to note that FTIR spectra of complex obtained from the triazole monomer and Cu²⁺ shows the same variation tendency of the characteristic functions. These results indicate that the ester function as well as nitrogen atoms are involved in the complexation reaction. The deprotonated 1,2,3-triazole heterocycle may acts as a dinucleating ($\mu_{1,2}$ - and $\mu_{1,3}$ - binding modes) or a trinucleating ligand ($\mu_{1,2,3}$ -binding mode).²⁸

4. CONCLUSION

Acrylic 1,2,3-triazole monomer was synthesized and used to prepare chelating polymer by using batch emulsion polymerization technique. The prepared poly(1,2,3-triazole) colloidal particles possess spherical morphology with narrow size distribution in the range 43–56 nm. UV-visible and FTIR spectroscopic analyses confirmed the polymer-metal ion complex formation with Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions through nitrogen atoms and carbonyl function, which participate in the formation of coordinate bonds with metal ions. Formation constant of polymer-metal complexes as well as the average coordination number were calculated using the molar ratio method. The stoichiometric ratio between triazole polymer unit and metal ions was found to be 1:2. The stability of the metal complexes increased with the metal ion charge/radius ratio in the following order Cu²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺.

References and Notes

1. J. O. Duruibe, M. O. C. Ogwuegbu, and J. N. Ekwurugwu, *Inter. J. Phys Sci.* 2, 112 (2007).
2. S. Khan, Q. Cao, Y. M. Zheng, Y. Z. Huang, and Y. G. Zhu, *Env. Poll.* 152, 686 (2008).
3. J. L. Albarracin-Sanchez, M. D. Urena-Amate, M. M. Socica Viciano, and N. D. Boutarbouche, *J. Colloid. Sci. Biotechnol.* 2, 342 (2013).
4. R. A. Beauvais and D. S. Alexandratos, *React. Funct. Polym.* 36, 113 (1998).
5. S. D. Alexandratos and J. Hazard, *Mater.* 139, 467 (2007).
6. P. Mithun and D. Parthasarathi, *Cryst. Eng. Comm.* 16, 7815 (2014).
7. N. Abidi, J. Duplay, A. Elmchaouri, A. Jada, and M. Trabelsi-Ayadi, *J. Colloid. Sci. Biotechnol.* 3, 98 (2014).
8. R. Haag, *Chem. Eur. J.* 7, 327 (2001).
9. A. W. Trochimczuk, *Eur. Polym. J.* 34, 1657 (1998).
10. W. Trakarnpruk and W. Kanjina, *Thammasat. Int. J. Sci. Tech.* 13, 1 (2008).
11. X. Qi, X. Jia, Y. Yang, and L.-E. Niu, *Hydrometallurgy* 6, 269 (2009).
12. A. Duran, M. Soyulak, and S. A. Tuncel, *J. Hazard. Mater.* 155, 114 (2008).
13. S. Amigoni-Gerbier, S. Desert, T. Gulik-Kryswicki, and C. Larpent, *Macromolecules* 35, 1644 (2002).
14. R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* 203, 151 (2000).
15. N. Pekel and O. Güven, *Colloid Polym. Sci.* 277, 570 (1999).
16. C. Xiong, C. Yao, and X. Wu, *Hydrometallurgy* 90, 221 (2008).
17. M. Obata, A. Kitamura, A. Mori, C. Kameyama, J. A. Czaplewski, R. Tanaka, I. Kinoshita, T. Kusumoto, H. Hashimoto, M. Harada, Y. Mikata, T. Funabiki, and S. Yano, *Dalton Trans.* 3292 (2008).
18. X. M. Zhang, Y. F. Zhao, H. S. Wu, S. R. Batten, and S. W. Ng, *Dalton Trans.* 3170 (2006).
19. P. M. Van Berkel, W. L. Driessen, J. Reedijk, D. C. Sherrington, and A. Zitsmanis, *React. Funct. Polym.* 27, 15 (1995).
20. L. Uzun, A. Kara, N. Tüzmen, A. Karabakan, N. Sirli, and A. Senizli, *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 4276 (2006).
21. E. Nolting and O. Michel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 26, 86 (1893).
22. C. Benbayer, S. Saïdi-Besbes, E. Grelet, and A. Derdour, *Liq. Cryst.* 40, 1 (2013).
23. R. Gurdeep, *Advanced Inorganic Chem.*, Madhy Chhatwal, Meerut (2010), Vol II.
24. R. K. Sharma, *Text Book of Coordination Chemistry*, Discovery publishing house, New Delhi (2007).
25. C.-Y. Chen and C.-Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1986 (2002).
26. A. A. M. Belal, *Trans. Met. Chem.* 20, 384 (1995).
27. D. Solpan and M. Torun, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 268, 12 (2005).
28. G. Aromía, L. A. Barrios, O. Roubeaub, and P. Gameza, *Coord. Chem. Rev.* 255, 485 (2011).

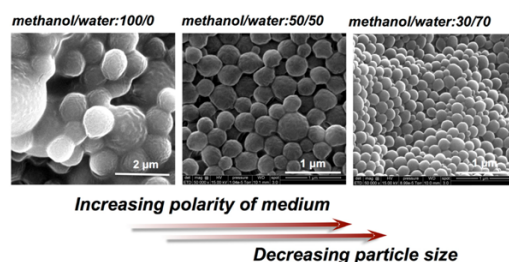
Received: 2 October 2014. Accepted: 13 November 2014.

Preparation and Characterization of Poly(methyl methacrylate) Particles by Combined Dispersion and Emulsion Polymerization

Ibrahim Badr¹Hadjira Lahmar^{1,2}Chariya Kaewsaneha^{*,1,3}Salima Saidi-Besbes²Abdelhamid Elaissari¹¹ Univ Lyon, University Claude Bernard Lyon-1, CNRS, LAGEP-UMR 5007, F-69622 Lyon, France² Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Bp 1524 El Mnaouer, 31000 Oran, Algeria³ School of Bio-Chemical Engineering and Technology, Sirindhorn International Institute of Technology (SIIT), Thammasat University, Pathum Thani 12121, Thailand

Received December 28, 2017 / Revised March 7, 2018 / Accepted March 15, 2018

Abstract: Monodispersed poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanoparticles were synthesized by combined dispersion and emulsion polymerization, using aqueous alcohol (methanol/water) as the dispersion medium. The influence of the dispersion medium ratio, stabilizer concentration, and initiator type and concentration on the colloidal stability, particle size, size distribution, and %conversion, was investigated. Submicron PMMA particles with a size of approximately 760 nm with a narrow size distribution, high conversion (91%) and good stability throughout the polymerization were obtained using a 50/50 methanol/water ratio, 1 wt% 2,2'-azobisisobutyronitrile (based on monomer), and 1 wt% polyvinylpyrrolidone (based on medium). With increasing the polarity of the dispersion medium (30/70 methanol/water ratio), the size and conversion of PMMA particles decreased to 345 nm and 72%, respectively.



Keywords: submicron PMMA particles, controllable particle size, monodispersed latex particle, dispersion polymerization.

1. Introduction

Nanoparticles have received a great deal of attention in recent years because of their large applications in new technical fields, especially in medical diagnostics.¹⁻⁵ Various polymerization methods, such as microemulsion and/or miniemulsion polymerizations have been developed for the synthesis of nano-size and monodispersed polymeric particles.^{6,7} However, both methods are not practically appropriate for the production of commercial products in a large scale because high energy mixing equipment, *e.g.*, ultrasonication or high pressure homogenization are required.^{8,9} Therefore, a simple method to using low energy for the fabrication of nano-size polymeric particles is needed to be developed. Besides emulsion polymerization, dispersion polymerization is an alternative method to prepare monodispersed colloidal particles in a batch process.¹⁰⁻¹⁴ At the beginning of dispersion polymerization, all ingredients, *i.e.*, monomer, initiator, and stabilizer are homogeneously dissolved in a medium. As the polymerization reaction proceeds, insoluble polymer particles are formed. Hence, the solution becomes turbid and the polymerization continues in a heterogeneous system. A stabilizing agent *e.g.*, polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone (PVP) prevent the polymer particles formed from aggregation.

Recently, highly carboxylated monodisperse polystyrene (PS)/acrylic acid (AA) microspheres dispersed in a fluorinated alcohol medium have been synthesized.¹⁵ The added AA increased the polymerization rate and the molecular weight of copolymers. The size distribution of PS/AA microspheres was substantially narrower than that of the PS homopolymer. Due to the high AA content, the microspheres exhibited pH-responsive and alkali-soluble behaviour.

Numerous studies describe the synthesis of monodispersed poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles by using dispersion polymerization.¹⁶⁻²³ The effects of various polymerization parameters, *e.g.*, solvent nature, temperature, chemical structure and concentration of stabilizer, and type and amount of initiator, on particle size and size distribution have been extensively investigated. S. M. Klein *et al.*, showed that monodispersed and stable PMMA spheres of *ca.* 0.4 to 1.5 μm in hexane were obtained by a single stage dispersion polymerization using macromonomeric methacryloxypropyl-terminated polydimethylsiloxane as a stabilizer.¹⁷ The effect of the methanol/water ratio on size of PMMA was then investigated.¹⁸⁻²³ The dispersion polymerization took place when increasing the amount of water in the medium. The complex manner of particle formation involved a combination of homogeneous and heterogeneous reaction mechanisms.²³ A particle size of PMMA ranging from 1.0 to 4.2 μm was controlled by using various ratios of methanol/water (40/60 to 80/20) in the presence of 0.1 wt% 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator and 4.0 wt% PVP as stabilizer.²¹ How-

Acknowledgments: The scholarships provided by the Embassy of France in Thailand under the Junior Research Fellowship Program and Center of Excellence in Materials and Plasma Technology (CoE M@P Tech), SIIT, Thammasart University to C.K. are gratefully acknowledged.

***Corresponding Author:** Chariya Kaewsaneha (chariya@siit.tu.ac.th)

ever, despite much progress in the preparation of monodispersed PMMA particles, suitable synthesis conditions of PMMA nanoparticles (submicron-size), prepared by using a mixture of methanol/water as a medium, have rarely been reported.

The objective of this study is to establish the suitable conditions for fabrication of monodispersed PMMA particle by the combined dispersion polymerization and emulsion polymerization using an aqueous methanol as a medium. The influence of important factors *i.e.*, methanol/water ratios, concentrations of PVP and concentrations of oil-soluble and water-soluble initiator (AIBN and potassium persulfate) on the particle size, size distribution and polymerization conversion are studied. The morphology was investigated by scanning electron microscopy.

2. Experimental

2.1. Materials

Methyl methacrylate (MMA, Sigma-Aldrich), potassium persulfate (KPS, Sigma-Aldrich), 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Acros Organics), methanol (VWR BDH Prolabo®), and polyvinylpyrrolidone with MW 360,000 g/mol (PVP K-90, Fluka® Analytical) were used as received. Deionized water (DI) was used throughout this work.

2.2. Synthesis PMMA particles

The parameters affecting the size, size distribution, %conversion, and morphology of PMMA particles, *i.e.*, type of initiators, methanol/water ratio, and concentration of PVP, were studied at 10 wt% MMA content (based on solvent). First, 0.5 to 4 wt% PVP (based on solvent) was dissolved in methanol/water at volume ratios varying from 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 to 0/100. Then, MMA containing 0.5 to 4 wt% AIBN or KPS (based on MMA) was poured into the mixture, and finally the temperature was increased to 60 °C to polymerize for 24 h.

2.3. Characterizations

The size and size distribution of PMMA particles were analysed by Zeta sizer (Nano ZS, Malvern instruments). The measurement was repeated for three times. Their morphologies were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM, FEI QUANTA 250 FEG). A drop of diluted sample was deposited on a flat steel holder and dried at room temperature. The sample was finally coated under vacuum by cathode sputtering with 10 nm of copper and analysed under an accelerating voltage of 10 kV.

3. Results and discussion

3.1. Effect of solvent

The polarity of the dispersion medium in dispersion polymerization process is an important parameter that controls the average size and monodispersity of the final particles. In this work, the methanol/water ratios were varied while all other conditions were fixed. By using AIBN as initiator, the particle size, size distribution, and %conversion of the PMMA particles as a function of methanol/water ratios are presented in Table 1.

The results show the size of PMMA particles decreased with decreasing methanol content. At high methanol content (100/0 and 70/30 ratios) or in water (0/100), a broad size distribution or polydispersed particles was obtained.^{10,21} In fact, although the PMMA particles prepared in pure methanol were dominated by a small particles of 453 nm, the big particles of > 5 µm were also obtained. By using low methanol content at 50/50 and 30/70 ratios, monodispersed and smaller PMMA particles of *ca.* 760 and 317 nm were achieved, respectively. This can be attributed to the solubility parameter of the solvent mixtures. The soluble parameters of MMA, methanol, and water are 9.25, 14.47, 23.37 (cal/cm³)^{1/2}, respectively.^{21,23,24} Water is a good solvent of PVP, and is a poor solvent for MMA. Based on the principle of dispersion polymerization, primary particles are generated from the precipitation of relatively large oligomeric species, and subsequently grow to microspheres by absorbing oligomers and monomers from the medium.^{25,26} In order to produce monodispersed final particles, a short nucleation period and uniform growth of those primary particles are necessary. With increasing water content (50/50), the rate of MMA nucleation and the rate of adsorption of PVP on PMMA particles would increase, resulting in smaller particles. Further increase in water content (30/70, the phase of polymerization mixture (methanol/water/MMA) changed to a heterogeneous state, *i.e.*, the monomer and the aqueous medium were separated in two different phases which may change polymerization mechanism. J. N. Gavgani *et al.* reported that when decreasing methanol content in the medium to 50%, the solution of styrene monomer containing AIBN and PVP was turbid. The polymerization mechanism was changed to emulsion polymerization.²³ In our case, the heterogeneous state occurred at a methanol/water ratio of 30/70 due to the more hydrophilic MMA monomer. By stirring at moderate speed throughout the reaction, the MMA droplets containing AIBN stabilized by PVP can disperse in the medium and contributes to the formation and growth of primary particles. Radicals from AIBN and the polymerization sites mainly occur in the microdroplets of monomer.^{27,28} An important facts of the polymerization

Table 1. Effects of methanol/water ratios on the average size of PMMA colloidal particles (MMA and PVP were 10 and 1 wt%, based on solvent, respectively, and AIBN was 1 wt%, based on MMA)

Methanol/water ratio	Average size ^a (nm)	Size distribution ^b	Conversion (%)
100/0	453.0	Polydispersed	58.2
70/30	2081.0	Polydispersed	53.1
50/50	760.2	Monodispersed	91.4
30/70	317.0	Monodispersed	72.0
0/100	186.4	Polydispersed	27.7

^aObtained from intensity mode. ^bObtained from polydispersity index value.

mechanism is that the nucleation process in emulsion polymerization is higher than in dispersion polymerization due to a decrease of monomer and oligoradical solubility, so that the number of the primary nuclei of dispersion polymerization is lower than that of emulsion polymerization. This causes an increase in the diameter of the final seed particles in dispersion polymerization. This assumption was supported by the obtained particles with small size of 317 nm, extending the region of particles that can be prepared by emulsion polymerization.¹⁰

The polymerization conversion of PMMA prepared by using a mixture of 50/50 methanol/water reached 91%. When the polymerization medium is a better solvent for the monomer or polymer, the critical chain length of the oligomer, which can be dissolved in the medium, becomes longer. Therefore, the conversion in 50/50 methanol/water was higher than in 30/70 methanol/water. However, above 50% methanol, the solubility of PVP was reduced, leading to a decrease of the stability of the formed polymer particles. The unstable particles leads to the termination of the nucleation stage, and consequently, to a decrease of the conversion.

Morphologies of the prepared PMMA particles analyzed by SEM are shown in Figure 1.

From the SEM images, it is clearly seen that the size of PMMA decreased substantially with decreasing methanol content. A high methanol content (100/0 and 70/30), leads to PMMA particles with a broad size distribution and surface roughness while a lower methanol content (50/50 and 30/70) leads to of mono-dispersed and spherical particles with a smooth surface. The

abrupt change of particle morphologies between these two reaction conditions indicated that surface roughness depends on the solvency of the dispersion medium. Poor solvency of PVP may induce the precipitation of particles from the reaction medium, resulting in the formation of the agglomerate-shaped particles as shown in Figures 1(A) and (B). Thus, 50/50 and 30/70 methanol/water, the good solvency of PVP, are used for the further experiments.

3.2. Effect of stabilizer concentration

Stabilizing agent with suitable nature and concentration is of paramount importance for providing colloidal stability and controlling size and size distribution in dispersion polymerization. In order to understand the effects of stabilizer concentration, a series of reactions were carried out by using PVP (0.5–4.0 wt% based on solvent) as stabilizer. All other components were held constant (in the presence of 10 wt% MMA and 1 wt% AIBN). The size and polymerization conversion of PMMA particles in 50/50 and 30/70 methanol/water as a function of concentrations of PVP are shown in Figure 2.

In Figure 2(A), when the methanol ratio decreases in the solvent mixture from 50 to 30%, there is a significant decrease in mean particle diameters (*i.e.*, 570–900 nm to 340–500 nm). For the 50/50 methanol/water system, it can be seen that the diameter of PMMA particles decreases with increasing PVP concentrations. These can affect the extent of aggregation of nuclei by changing the adsorption rate of stabilizer and the viscosity of the

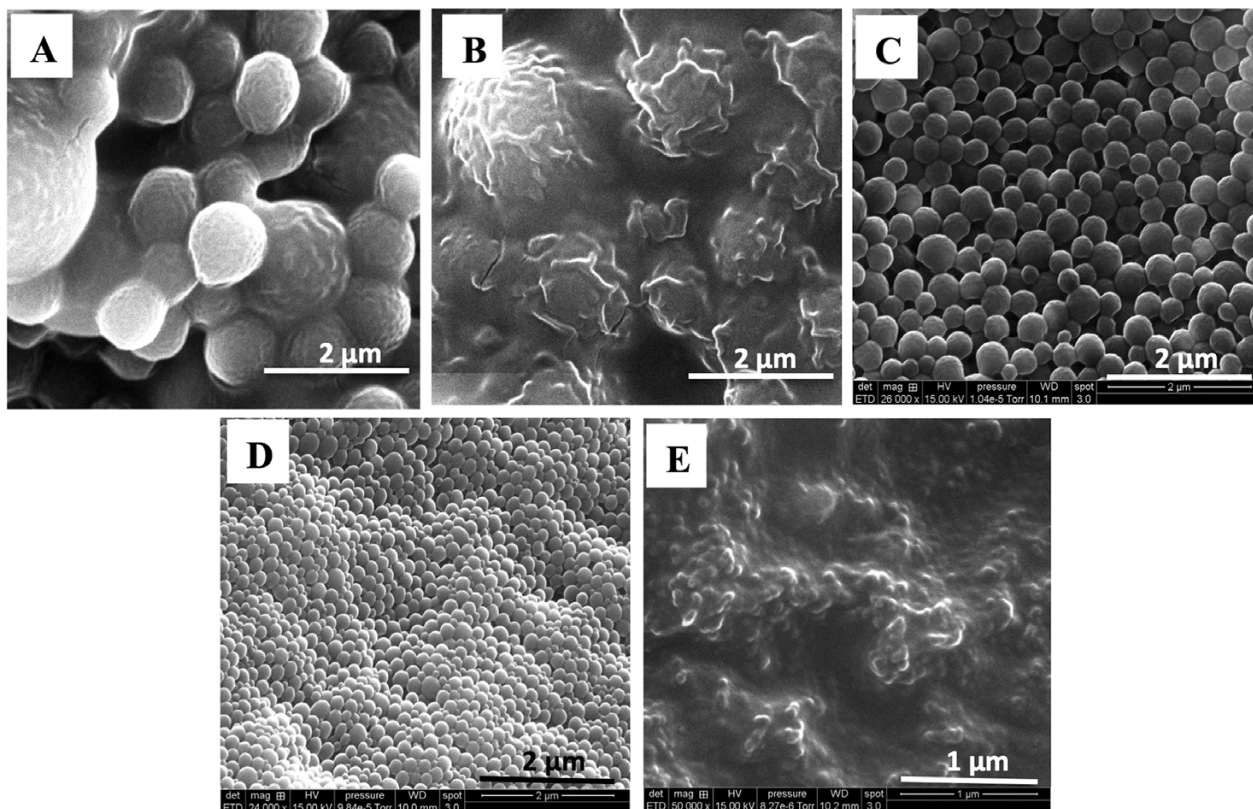


Figure 1. SEM images of PMMA particles with methanol/water ratio (A) 100/0, (B) 70/30, (C) 50/50, (D) 30/70, and (E) 0/100 with fixed 10 wt% MMA and 1 wt% PVP (based on solvent) and 1 wt% AIBN (based on MMA).

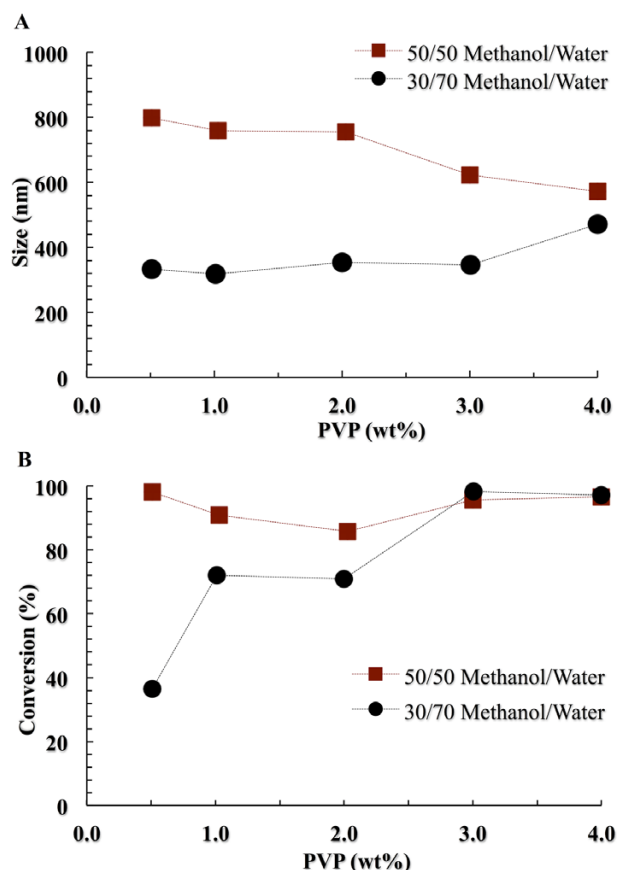


Figure 2. Effect of PVP concentrations on (A) size and (B) %conversion of PMMA particles in 50/50 and 30/70 methanol/water.

continuous phase. Increasing the PVP concentration increases both the rate of adsorption of the stabilizer on nuclei particles and the viscosity of the continuous phase, resulting in smaller particles.¹⁰ The monodispersed PMMA particles (polydispersity or PDI=0.079) were obtained only when using 1 wt% PVP.

In contrast, in the 30/70 methanol/water system, the diameter of particles slightly varied. This might be due to the fact that water is a good solvent for PVP, so its solubility was not significantly affected by the presence of high water content. Further increase of PVP concentration to 4 wt% the particle size slightly changes probably due to the aggregation of small PMMA particles to form aggregates. It is worth mentioning that monodispersed PMMA particles with PDI of 0.039, 0.064 and 0.079 were obtained when using 1.0, 2.0, and 3.0 wt% PVP, respectively.

The effect of PVP concentration on polymerization conversion was also investigated and data are shown in Figure 2(B). It was found in the 30/70 methanol/water system with low PVP concentration (0.5 wt%) the polymerization conversion of PMMA is low (36%) and reaches the maximum value of 98% with increasing PVP concentration to 3 wt%. Similarly, the high conversions (85–98%) are obtained in the 50/50 methanol/water mixture, irrespective to PVP concentrations.

At low methanol content, the nucleation process and the adsorption rate of stabilizer are high due to the decrease of monomer and oligoradical solubility. Since the oligoradical chains are surrounded by PVP molecules, the low PVP concentration cannot sufficiently prevent the particles from agglomeration during the polymerization. Hence, high PDI of 0.663 is obtained. This leads to the end of nucleation, and consequently, to low molecular weight PMMA.

Figure 3 shows SEM images of the submicron PMMA particles prepared by using different PVP concentrations (1.0–4.0 wt%) in the mixture of 50/50 (upper row) and 30/70 (lower row) methanol/water.

By using 50/50 methanol/water, the particle morphology slightly deviated from spherical shape (Figure 3(A)) to irregular shape (Figures 3(B)–(D)) when increasing PVP concentrations. This might be caused by the solvency of PVP stabilizer.^{29,30} The high PVP concentrations cause the increase in the rate of PVP adsorption and the viscosity of medium. The difficulty of homo-

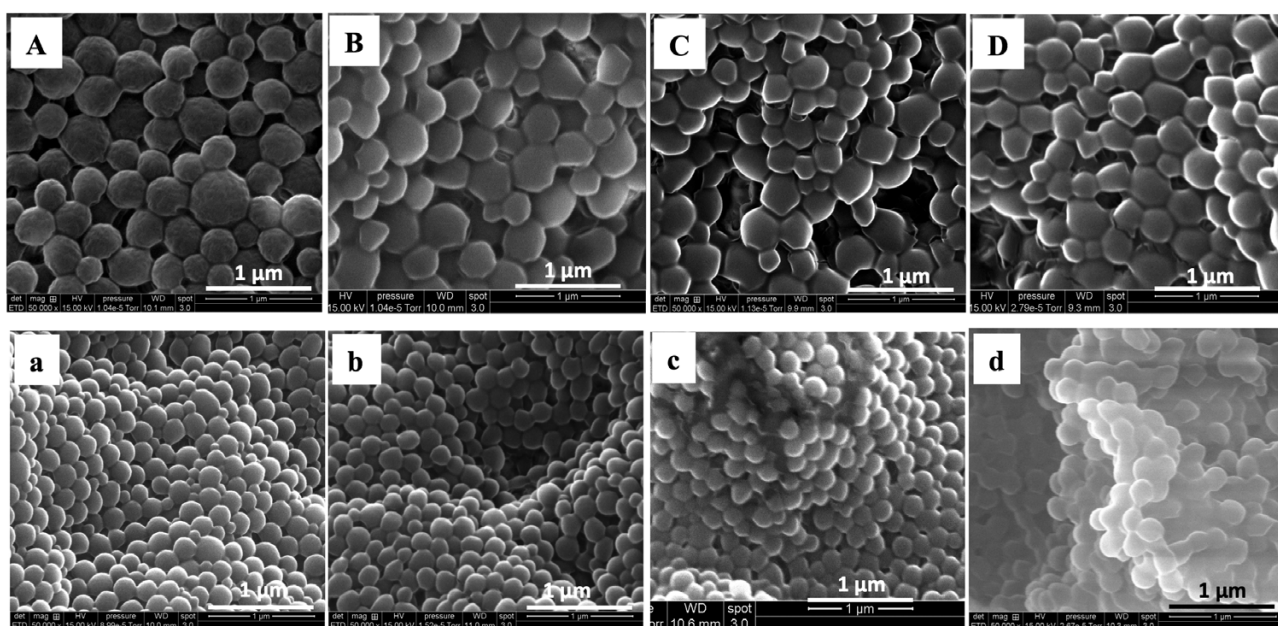


Figure 3. SEM images of PMMA particles using the mixture of methanol/water of 50/50 (upper row) and 30/70 (lower row) and various concentrations of PVP; (A,a) 1.0, (B,b) 2.0, (C,c) 3.0, and (D,d) 4.0 wt%.

geneous adsorption of PVP onto PMMA results in the irregular particles. The polydispersity in size is confirmed by the high PDI values of 0.146–0.187. On contrary, at 30/70 methanol/water, monodispersed and spherical PMMA particles were obtained in all cases (Figures 3(a)–(d)). The results clearly show that a balance between nuclei formation and stabilization is important for preparing monodispersed particles.

It is known that PVP, as a steric stabilizer, possesses active α -hydrogens which possibly acts as chain transfer sites. Besides the PVP physically absorbed onto the precursor polymer, the PVP can graft onto PMMA (PVP-*g*-PMMA) during the polymerization. The structure, the amount, and the adsorption rate of PVP-*g*-PMMA can vary with various polymerization parameters, *e.g.*, the concentrations of PVP, initiator, and monomer and the solvency power of the continuous phase.^{11,23,31}

3.3. Effects of type and concentration of initiator

In this study, oil soluble initiator (AIBN) and water soluble initiator (KPS) with different concentrations (1.0–4.0 wt%) were used. The effect of initiator on size, size distribution, and conversion of PMMA by using 1 wt% PVP, and 50/50 or 30/70 methanol/water, were investigated and data shown in Figure 4.

At 50/50 methanol/water, Figure 4(A) clearly shows that the particle size decrease from 1.0 μm to 323.0 nm with increasing KPS concentrations from 1.0 to 4.0 wt%, respectively. Monodispersed PMMA particles (PDI < 0.1) with high conversion rate ($\geq 97\%$) were obtained when using all KPS concentrations as shown in Figure 4(B). High initiator and free radical concentrations produce the precursor particles production. The high anionic sulphate groups enhance the stabilization and, thus, result in

small particles. A different trend was observed when using AIBN *ie.*, PMMA particles with various concentrations (1.0–4.0 wt%) exhibit almost the same size (*ca.* 766 $\pm$ 60 nm). High polymerization conversion (92%) was obtained only at 1.0 wt% AIBN. Since solubility of AIBN may be limited by the polarity of water in the medium increasing the amount of AIBN did not affect to amount of free radical in polymerization medium. This was confirmed by the existence of white sediments at the bottom of the reactor when a high amount of AIBN was employed.

The opposite behaviour was noticed when the high polar solvent system (30/70 ratio) was used. In Figure 4(a), the particle size greatly changed when AIBN was used while KPS produced similar particle diameter. Monodispersed PMMA particles were obtained when using low concentration (1 wt%) of both initiators. AIBN generates larger size of particles compared to KPS. The oil-soluble initiator AIBN dissolves and decomposes in the monomer droplet.^{32,33} The small reactor volume of monomer droplets made the initiator radicals easy to recombine, thereby limiting the initiation reactions. The maximum polymerization conversion of 72% was obtained with 1 wt% AIBN. Higher conversion ($\geq 87\%$) was observed for all KPS concentrations as shown in Figure 4(b).

The morphology of PMMA particles prepared by using 1 wt% initiator in 50/50 methanol/water was investigated, as shown in Figure 5.

Spherical shape particles with a smooth surface were observed in both investigated systems. The monodispersed particles of *ca.* 1.0 μm and narrow size distribution were obtained with using KPS in Figure 5(B), as compared to the particles obtained from AIBN that are 760 nm (Figure 5(A)).

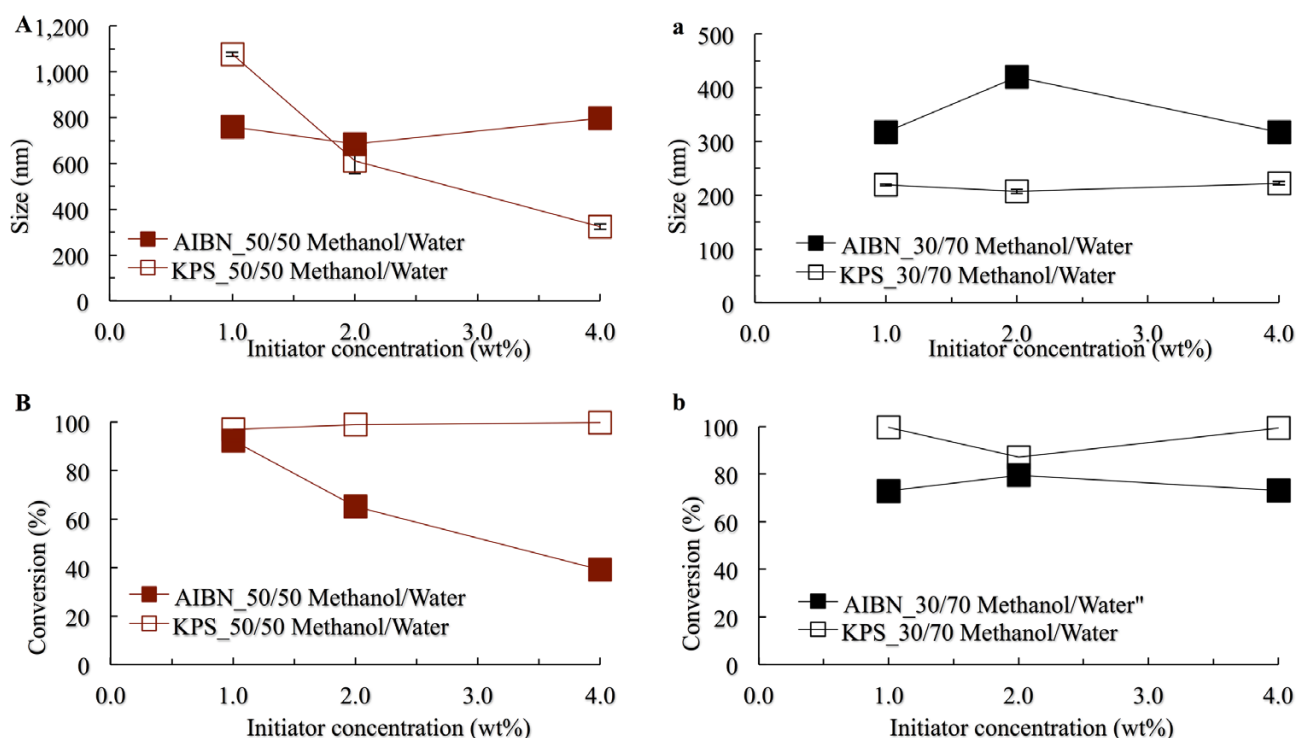


Figure 4 Effects of type and concentration of initiators ((■) AIBN and (□) KPS) on particle size (upper row) and conversion of PMMA (lower row) in methanol/water of 50/50 and 30/70.

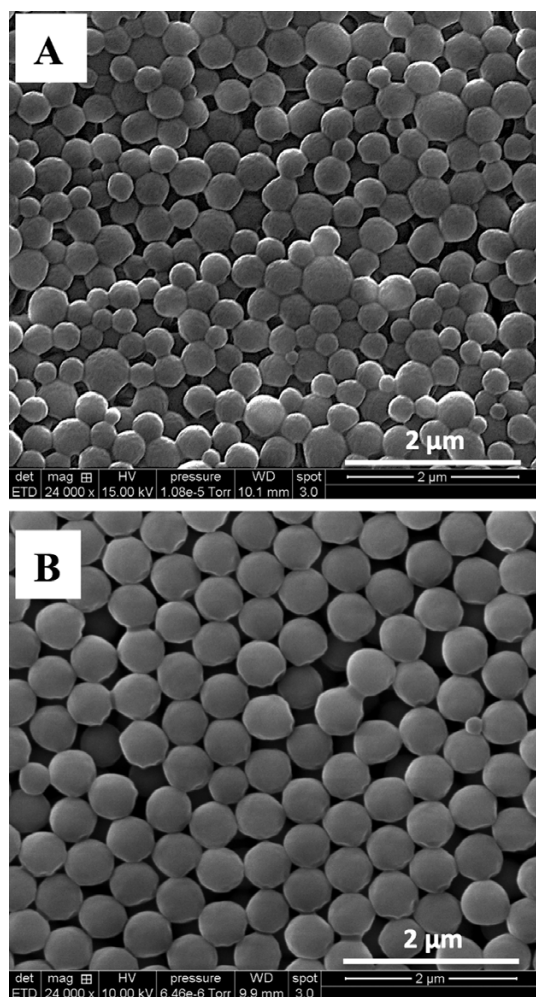


Figure 5 SEM images of PMMA prepared from 1 wt% (A) AIBN and (B) KPS with fixed 50/50 methanol/water ratio and 1 wt% PVP.

4. Conclusions

PMMA nanoparticles were synthesized by dispersion-emulsion polymerization using aqueous methanol as solvent. Polymerization parameters that influence the controllable particle size and size distribution are solvent ratios, stabilizer concentrations, and concentration and type of initiators. Monodispersed PMMA nanoparticles with sizes of 760 nm and 345 nm were produced by using 50/50 and 30/70 methanol/water ratios in the presence of 1 wt% AIBN and 1 wt% PVP, respectively. The particle size decreased with increasing solvent polarity. With changing the type of initiator to hydrophilic KPS and keeping the same conditions, monodispersed PMMA of 1.0 μm was produced. This report may be used for the production of commercial submicron PMMA particles on a large scale for targeted applications, such as medical diagnostic, sensors, colloidal crystals, etc.

References

- (1) S.-H. Hu and X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7234 (2010).
- (2) M. M. Eissa, M. M. Rahman, N. Zine, N. Jaffrezic, A. Errachid, H. Fessi, and A. Elaissari, *Acta Biomater.*, **9**, 5573 (2013).

- (3) C. Kaewsaneha, K. Jangpatarapongsa, T. Tangchaikeeree, D. Polpanich and P. Tangboriboonrat, *J. Biomater. Appl.*, **29**, 761 (2014).
- (4) N. Kamaly, Z. Xiao, P. M. Valencia, A. F. Radovic-Moreno, and O. C. Farokhzad, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2971 (2012).
- (5) S. Mallakpour and V. Behranvand, *EXPRESS Polym. Lett.*, **10**, 895 (2016).
- (6) B. L. Banik, P. Fattahi, and J. L. Brown, *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.*, **8**, 271 (2016).
- (7) A. Nasir, A. Kausar, and A. Younus, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **54**, 325 (2015).
- (8) S. T. Ha and O. O. Park, *Macromol. Res.*, **18**, 935 (2010).
- (9) J. Bang, S. E. Rhee, K. Kim, B. H. Lee, and S. Choe, *Macromol. Res.*, **21**, 78 (2013).
- (10) S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1393 (1993).
- (11) S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1087 (1994).
- (12) M. Muranaka, Y. Kitamura, and H. Yoshizawa, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 1441 (2007).
- (13) T. Nakashima and T. Ono, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 1587 (2008).
- (14) J. S. Song, F. Tronc, and M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6562 (2004).
- (15) S. G. Lee and J.-W. Ha, *Macromol. Res.*, **24**, 675 (2016).
- (16) B. Peng, E. van der Wee, A. Imhof, and A. van Blaaderen, *Langmuir*, **28**, 6776 (2012).
- (17) S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine, and F. F. Lange, *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 7 (2003).
- (18) S. Watanabe, T. Kobayashi, H. Sumitomo, M. Murata, and Y. Masuda, *Polym. Bull.*, **65**, 543 (2010).
- (19) O. H. Kim, K. Lee, K. Kim, B. H. Lee, and S. Choe, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 909 (2006).
- (20) O. H. Kim, K. Lee, K. Kim, B. H. Lee, and S. Choe, *Polymer*, **47**, 1953 (2006).
- (21) W.-M. Chiu, Y. Y. Chen, P. A. Tsai, and J. H. Wu, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **55**, 1673 (2016).
- (22) K. Cao, J. Yu, B. G. Li, B. F. Li, and Z. R. Pan, *Chem. Eng. J.*, **78**, 211 (2000).
- (23) J. N. Gavgani, M. Shahrousvand, and M. M. Aslzadeh, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 2299 (2013).
- (24) Y. Saadat, S. Hosseinzadeh, F. Afshar-Taromi, H. Eslami, and S. Abdolbaghi, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 937 (2013).
- (25) K. Cao, B. G. Li, and Z. R. Pan, *Colloids Surf. A*, **153**, 179 (1999).
- (26) A. P. Richez, L. Farrand, M. Goulding, J. H. Wilson, S. Lawson, S. Biggs, and O. J. Cayre, *Langmuir*, **30**, 1220 (2014).
- (27) H. T. Zhang, T. B. Ren, and Z. H. Yin, *Chin. J. Polym. Sci.*, **19**, 45 (2001).
- (28) K. Tauer, H. Hernandez, S. Kozempel, O. Lazareva, and P. Nazaran, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 499 (2008).
- (29) Y.-S. Cho, C. H. Shin, and S. Han, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 46 (2016).
- (30) J. Choi, S. Y. Kwak, S. Kang, S. S. Lee, M. Park, S. Lim, J. Kim, C. R. Choe, and S. I. Hong, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 4368 (2002).
- (31) J. Chen, Z. Zeng, J. Yang, and Y. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1329 (2008).
- (32) B. Liu, Y. Wang, M. Zhang, and H. Zhang, *Polymers*, **8**, 55 (2016).
- (33) Y.-S. Cho, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **36**, 1237 (2015).



1,2,3-triazole functionalized polystyrene and perdeuterated polystyrene chelating latexes

Hadjira Lahmar¹ · Ibrahim Badr² · Chariya Kaewsaneha^{2,3} · Abdelhamid Elaissari² · Salima Saidi-Besbes¹

Received: 30 January 2019 / Revised: 9 March 2019 / Accepted: 1 April 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Emulsifier-free polystyrene latexes with immobilized triazolic residues have been prepared by batch emulsion copolymerization of styrene with 1,2,3-triazole-based acrylic monomers containing diethylene or triethylene glycol monomethyl ether groups DEGTz and TEGTz, respectively. The effect of monomer structure and concentration on polymerization conversion, particle size, and morphology was investigated. Particle composition was also evidenced by ¹H-NMR analysis. It was found that DEGTz monomer with the shorter pegylated chain allows the formation of the smaller particles with a better control of polytriazole water soluble oligomers formation. DEGTz and TEGTz were then used in batch and shot-growth polymerization of styrene-d₈ in the aim to highlight the effect of deuterium isotope substitution. It was shown that the use of deuterated styrene significantly impacts the polymerization conversion as well as particle size and shape regardless of the monomer structure. Shot-growth process disadvantaged the copolymer particle formation in favor of obtaining water soluble polymers. This was confirmed from the NMR study and from the large values of surface charge density of latexes obtained from electrophoretic mobility.

Keywords 1,2,3-triazole · Chelating monomer · Emulsion polymerization · Perdeuterated polystyrene · Shot-growth process

Introduction

In recent years, the use of polymer supports for immobilization of several ligands, catalysis and probes has generated great interest for organic synthesis, biomedical, and environmental applications [1, 2]. The activity of attached reagent is directly tied to its accessibility to the active sites and is often limited due the burying of these sites inside the cross-linked supports. In this context, the development of novel supported polymers with improved selectivity, efficiency, stability, reaction kinetic, thermal, and mechanical properties is highly requested for products that fulfill customers' requirements.

Several methods have been used to access to such polymers with controlled functionality, size, and size distribution such as emulsion polymerization, suspension polymerization, precipitation polymerization, or atom transfer radical (ATRP) and reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization techniques [3–5]. Micro- and submicro-sized particles with a broad variety of morphologies can be obtained that exhibit high surface area to volume ratio helpful for interaction with active sites. Among these methods, emulsion polymerization has gained its popularity as an easy production process because of its numerous outstanding advantageous as good temperature control, high polymerization rate, low viscosity of the final dispersions, and easy removal of unreacted monomers. Furthermore, the use of emulsifier-free process allows to prevent the contamination of the final products by emulsifier and consequently the latex properties deterioration due to the surfactant migration particularly for coating and adhesive applications [6, 7].

For metal remediation applications, various low-molecular ligands have been immobilized on polymer matrix. Among them, those containing nitrogen, oxygen, and phosphorus atoms received particular attention due to their strong affinity for divalent transition metal cations. The most common ligands include heterocyclic amines, amidoximes, dithizone,

✉ Salima Saidi-Besbes
saidi.salima@univ-oran1.dz

¹ Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA),
Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées,
Université Oran1, Bp 1524 El Mnaouer, 31000 Oran, Algeria

² CNRS, LAGEP-UMR 5007, Univ Lyon, University Claude Bernard
Lyon-1, F-69622 Lyon, France

³ School of Bio-Chemical Engineering and Technology, Sirindhorn
International Institute of Technology (SIIT), Thammasat University,
PathumThani 12121, Thailand

hydroxamic acid, crown ethers, phenolics, and phosphorus-based ligands [8, 9]. The incorporation of these ligands can be ensured onto polymer particles through different strategies as physical adsorption of chelating polymers on polymer latex supports [10], functionalization of preformed latex particles bearing suitable reactive functions and spacers with ligand moieties [11–13] or copolymerization of polymer particles with functional monomers containing the chelating functions [14].

This last strategy, more suitable and versatile, that enables tailoring the particles' surface composition by simple variation of experimental conditions, was indisputably less studied probably due to the difficulty of designing suitable functional monomer using simple and efficient synthetic pathways.

The first objective of the present study was to investigate the soap-free emulsion polymerization of styrene in the presence of two chelating monomers, 1-((diethylene glycol) methyl ether)-1H-1,2,3-triazol-4-yl methyl acrylate (DEGTz) and 1-((triethylene glycol) methyl ether)-1H-1,2,3-triazol-4-yl methyl acrylate (TEGTz) by batch process. These monomers were designed and synthesized because oligoethylene glycol moieties and 1,2,3-triazole heterocycle constitutes multiple complexation sites of metal ions. The colloidal properties and surface composition of latex particles were examined using different techniques as ^1H -NMR, DLS, and TEM analyses.

In a second time, batch and shot-growth polymerization reactions of these monomers were carried out by using perdeuterated styrene (styrene d8) as a comonomer in the aim to highlight the influence of deuterium substitution on the size, morphology and composition of final latex particles. Although recent studies show that the physical properties of polymers can be affected by deuteration [15–17], very few data on isotope effects in radical reactions have been reported.

Experimental procedure

Methods

^1H and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Bruker 300-MHz spectrometer (Bruker, Wissembourg, France). Tetramethylsilane was used as an internal reference for chemical shifts. Column chromatography separations were carried out using E-Merck silica gel (Kieselgel 60, 230–400 mesh) as the stationary phase. Thin-layer chromatographies were performed on aluminum plates precoated with Merck silica gel 60F254 and visualized by means of ultraviolet fluorescence quenching.

Materials

Diethylene glycol methyl ether, triethylene glycol methyl ether, 4-toluenesulfonyl chloride (99.5%), triethylamine (99%), sodium

azide, propargyl alcohol, and potassium persulfate initiator KPS (+ 99%) were purchased from Sigma-Aldrich (Tlemcen-Algeria) and used without further purification. The solvents were of commercial grade quality and were dried and distilled before use.

Styrene-d8 (98 atom% D) stabilized with 4-t butylcatechol was purchased from Aldrich (Germany). Styrene 99%, stabilized with 10–15 ppm catechol was purchased from Alfa Aesar. They were purified by washing with an aqueous solution of NaOH 1 M to remove inhibitor then three times with deionized water and stored at $-20\text{ }^\circ\text{C}$. In all polymerization procedures, deionized water was used.

Synthesis

Synthesis of O-tosyl-(ethylene glycol) methyl ether derivatives (1a–b)

In a typical procedure, (0.083 mol) of diethylene glycol methyl ether or triethylene glycol methyl ether was added to a solution of (9.54 g, 2.8 eq) sodium hydroxide dissolved in 50 mL of a mixture of water/tetrahydrofuran 1/1. The mixture was placed in an ice bath, and (15.82 g, 0.083 mol) of 4-toluene sulfonyl chloride dissolved in 50 mL of tetrahydrofuran were added dropwise during 2 h. The stirring was maintained for 2 h at $0\text{ }^\circ\text{C}$ then the reaction mixture was poured into cold water and extracted three times with dichloromethane. The organic layers were dried over magnesium sulfate. The products were obtained as yellow oil after solvent evaporation and used without further purification.

1a: Yield (90%), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.39 (s, 3H, CH_3), 3.29 (s, 3H, OCH_3), 3.42 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J = 5.44\text{ Hz}$), 3.51 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $^3J = 5.02\text{ Hz}$), 3.63 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2$, $^3J = 4.88\text{ Hz}$), 4.11 (t, 2H, CH_2OSO_2 , $^3J = 4.88\text{ Hz}$), 7.30 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 8.34\text{ Hz}$), 7.74 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 8.34\text{ Hz}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 21.43 (CH_3), 58.75 (OCH_3), 68.46 (CH_2SO_2), 69.32 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$), 70.37 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.60 (CH_3OCH_2), 127.79 (Ar), 129.81 (Ar), 132.76 (Ar), 144.84 (Ar).

1b: Yield (94%), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.30 (s, 3H, CH_3), 3.21 (s, 3H, OCH_3), 3.38 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J = 5.32\text{ Hz}$), 3.46 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.54 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2$, $^3J = 4.84\text{ Hz}$), 4.02 (t, 2H, CH_2OSO_2 , $^3J = 4.84\text{ Hz}$), 7.22 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 8.32\text{ Hz}$), 7.65 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 8.32\text{ Hz}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 21.45 (CH_3), 58.77 (OCH_3), 68.46 (CH_2SO_2), 69.28 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$), 70.31 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.49 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.72 (CH_3OCH_2), 127.78 (Ar), 129.78 (Ar), 132.83 (Ar), 144.78 (Ar).

Synthesis of azido-(ethylene glycol) methyl ether derivatives (2a–b)

O-tosyl-(ethylene glycol) methyl ether derivative (1a–b) (0.021 mol) was added to a solution of sodium azide (2.73 g, 0.042 mol) dissolved in 10 mL of dimethylformamide. The reaction was stirred at 70 °C for 48 h under nitrogen atmosphere. The solution was extracted three times with dichloromethane and the combined organic phases were washed with water then dried under anhydrous magnesium sulfate. Solvent evaporation affords an orange liquid.

2a: Yield (94%), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.16 (s, 3H, OCH_3), 3.20 (t, 2H, CH_2N_3 , $^3J = 5.22$ Hz), 3.36 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $^3J = 5.22$ Hz), 3.55 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 50.49 (CH_2N_3), 58.86 (OCH_3), 69.88 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.42 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 71.81 (CH_3OCH_2).

2b: Yield (92%), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.29 (d, 2H, CH_2N_3 , $^3J = 5.26$ Hz), 3.45 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $^3J = 5.26$ Hz), 3.56 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 50.55 (CH_2N_3), 58.84 (OCH_3), 69.89 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 70.43 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.49 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.54 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.79 (CH_3OCH_2).

Synthesis of 1,2,3-triazole derivatives (3a–b)

Azido-(ethylene glycol) methyl ether derivative (2a–b) (0.013 mol) was added to a solution containing (0.72 g, 0.013 mol) of propargylalcohol, (0.25 g, 0.0013 mol) of copper iodide and few drops of triethylamine (Et_3N) in 20 mL of a mixture of water/ethanol (1/1). The reaction mixture was heated at 70 °C for 48 h. The solution is then extracted three times with dichloromethane and the organic phases are dried under magnesium sulfate. After solvent evaporation, the product is obtained as oil.

3a: Yield (95%), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.27 (s, 3H, OCH_3), 3.44 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J = 5.50$ Hz), 3.51 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J = 5.50$ Hz), 3.78 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J = 4.96$ Hz), 4.46 (t, 2H, CH_2N , $^3J = 4.96$ Hz), 4.66 (s, 2H, CH_2OH), 7.72 (s, 1H, triazole). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 50.49 (CH_2N), 55.74 (CH_2OH), 58.85 (OCH_3), 69.32 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.30 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.61 (CH_3OCH_2), 123.33 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 142.1 ($\text{C}_{\text{triazole}}$).

3b: Yield (90%), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.33 (s, 3H, OCH_3), 3.50 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J = 5.34$ Hz), 3.55 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.82 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $^3J = 4.89$ Hz), 4.50 (t, 2H,

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $^3J = 5.17$ Hz), 4.72 (s, 2H, CH_2OH), 7.78 (s, 1H, triazole). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 50.62 (CH_2N), 56.10 (CH_2OH), 58.93 (OCH_3), 69.89 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.43 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.49 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.54 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 71.82 (CH_3OCH_2), 123.27 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 147.83 ($\text{C}_{\text{triazole}}$).

General procedure for the synthesis of monomers DEGTz and TEGTz

In a three necked round-bottomed flask placed in an ice bath was dissolved (0.19 g, 2.2 mmol) acryloyl chloride and (0.61 g, 6 mmol) triethylamine in 10 mL of dry dichloromethane under nitrogen atmosphere. When the mixture becomes homogeneous, (0.4 g, 2 mmol) of triazole derivative (3a–b) dissolved in 10 mL of dry dichloromethane was added. The mixture was heated at 40 °C for 48 h. After cooling down to room temperature the organic phase was washed successively with HCl solution 1 M, then with water and finally dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated and the obtained residue was purified by silica gel column chromatography (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 4/1).

DEGTz: Yield (60%), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.45 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J = 5.01$ Hz), 3.54 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $^3J = 5.01$ Hz), 3.81 (t, 2H, OCH_2CH_2 , $^3J = 4.91$ Hz), 4.50 (t, 2H, OCH_2CH_2 , $^3J = 4.91$ Hz), 5.24 (s, 2H, CH_2O), 5.81 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10.41$ Hz, $^2J = 0.76$ Hz), 6.08 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10.41$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 18.07$ Hz), 6.37 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{trans}} = 18.07$ Hz, $^2J_{\text{gem}} = 0.76$ Hz), 7.79 (s, 1H, triazole). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 50.10 (CH_2N), 57.57 (OCH_3), 58.82 (CH_2OCO), 69.20 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.29 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 71.55 (CH_3OCH_2), 124.98 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 127.89 ($\text{COCH}=\text{CH}_2$), 131.36 ($\text{COCH}=\text{CH}_2$), 142.34 ($\text{C}_{\text{triazole}}$), 165.74 ($\text{C}=\text{O}$).

TEGTz: Yield (62%), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.34 (s, 3H, OCH_3), 3.52 (t, 2H, CH_3OCH_2 , $^3J = 4.97$ Hz), 3.59 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.85 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^3J = 5.17$ Hz), 4.52 (t, 2H, OCH_2N , $^3J = 5.17$ Hz), 5.27 (s, 2H, CH_2OCO), 5.82 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10.41$ Hz, $^2J_{\text{gem}} = 1.45$ Hz), 6.10 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10.41$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.31$ Hz), 6.40 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{trans}} = 17.31$ Hz, $^2J_{\text{gem}} = 1.45$ Hz), 7.83 (s, 1H, triazole). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 50.28 (CH_2N), 57.61 (OCH_3), 58.93 (CH_2OCO), 69.29 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.39 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 70.42 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 70.48 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 71.83 (CH_3OCH_2), 125.13 ($\text{CH}_{\text{triazole}}$), 128.00 ($\text{COCH}=\text{CH}_2$), 131.42 ($\text{COCH}=\text{CH}_2$), 142.4 ($\text{C}_{\text{triazole}}$), 165.92 ($\text{C}=\text{O}$).

Preparation of latexes

Emulsion polymerizations were carried out in a glass reactor equipped with a glass paddle agitator and a condenser. The temperature was controlled at 70 °C and the stirring rotation was kept constant (300 rpm).

Batch polymerization

The recipes of the different prepared latexes are reported in Table 1. Deionized water was introduced in a reactor and the temperature was raised to 70 °C. Styrene (for SDZ1, SDZ2, SDZ3, STZ1, STZ2 latexes) or styrene-d8 (for SdDZ, SdTz latexes) and monomer DEGTz or TEGTz, were then charged and the stirring rate was maintained until temperature stabilization. Polymerization was initiated by introducing KPS and was allowed to proceed for 21 h.

Polystyrene and perdeuterated polystyrene homopolymers were prepared according to the same procedure without addition of acrylic monomers DEGTz and TEGTz.

Polymerization conversions were determined gravimetrically and by NMR analysis as reported in the next section. For kinetic studies, sampling of the reaction mixture at various time intervals was performed to control the polymerization conversion and the particle sizes.

Shot-growth polymerization (latexes SSdDZ and SSdTz)

In 80 mL, a glass reactor was introduced of water then the temperature was raised to 70 °C and 3 g of styrene-d⁸ were charged. After thermal stabilization, 0.1 g of KPS was added. The stirring was maintained during 21 h at a stirring rate of 300 rpm. Afterward, acrylic monomer DEGTz or TEGTz (Table 2) and 0.6 g of styrene-d8 were charged and the reaction mixture was stirred during 2 h. Finally, another quantity of KPS was added and the polymerization reaction was allowed to proceed for additional 21 h.

Table 1 Latex recipes for batch process

Reagents	PS	SDZ1	SDZ2	SDZ3	STZ1	STZ2	SdDZ	SdTz
Styrene (g)	3	3	3	3	3	3	—	—
Styrene-d8 (g)	—	—	—	—	—	—	3	3
DEGTz (g)	—	0.1	0.2	0.3	—	—	0.2	—
TEGTz (g)	—	—	—	—	0.1	0.2	—	0.2
KPS (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Water (g)	50	50	50	50	50	50	50	50

Table 2 Latex recipes for shot-growth process

Reagents	PSd	SSdDZ	SSdTz
Styrene-d8 (g)	3 + 0.6	3 + 0.6	3 + 0.6
DEGTz (g)	—	0.2	—
TEGTz (g)	—	—	0.2
KPS (g)	0.2	0.2	0.2
Water (g)	50	50	50

Characterization of polymer particles

The final polymer content (g/g of latex) was determined via gravimetric method from which the overall conversion was deduced. The various latexes obtained after solvent evaporation were analyzed by ¹H NMR in CDCl₃ from which the polymerization conversions and the polymer compositions were deduced.

Particle size and size distribution measurements of the prepared latex particles were carried out by dynamic light scattering technique (DLS) using Zetasizer (NANO ZS, Malvern instruments). A small drop of sample was dispersed in 1 ml of deionized water. The measurement was repeated for three times. Zeta potentials of particles were determined as function of pH values using the Malvern Zetasizer via electrophoretic mobility measurements. Different pH solutions were prepared using 1 mM NaCl solution and the pH values were adjusted by 1 mM NaOH or 1 mM HCl solution using a pH-meter. The samples were diluted in the corresponding solution before measuring the electrophoretic mobility.

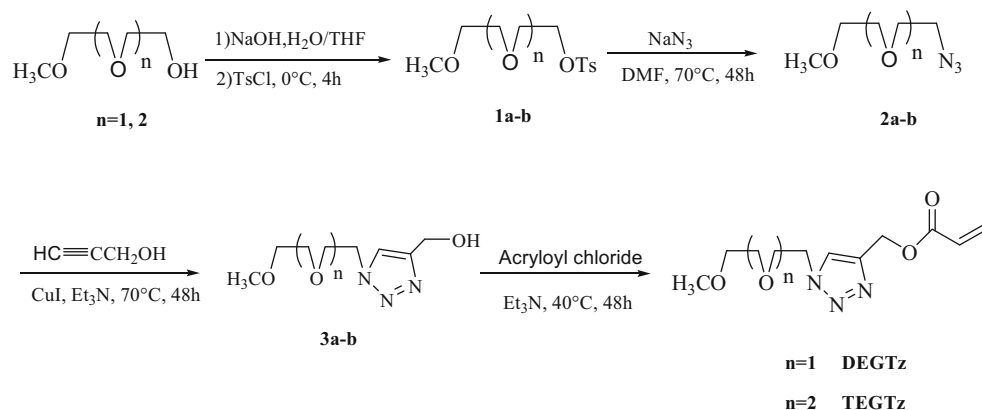
The morphology and sizes were also examined by transmission electron microscope TEM (Phillips CM120, CMEABG, University of Claude Bernard Lyon 1). A highly diluted aqueous latex dispersion was deposited a carbon-coated copper grid then dried at room temperature overnight before TEM imaging. The dried samples were imaged under 120 kV acceleration voltages.

Results and discussion

Synthesis

1,2,3-triazole-based acrylic monomers containing diethylene or triethylene glycol monomethyl ether groups, DEGTz and TEGTz respectively were prepared through 4-step procedure as represented in Scheme 1.

The synthetic strategy involves the reaction of diethylene glycol methyl ether or triethylene glycol methyl ether with p-toluenesulfonyl chloride followed by the conversion of the obtained tosyl compounds (1a–b) to azide derivatives (2a–b) in the presence of sodium azide

Scheme 1 Synthetic procedure of monomers DEGTz and TEGTz

in reflux of dimethylformamide. The addition of propargyl alcohol to compounds (2a–b) in the condition of copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition reaction affords the 1,2,3- triazole derivatives (3a–b). In these reaction conditions, only the 1,4-regioisomers were obtained as confirmed by ¹H and ¹³C NMR analyses. Subsequent reaction with acryloyl chloride leads to the corresponding acrylic monomers DEGTz and TEGTz with good yield. The presence in ¹H NMR spectra of the signals related to the acrylic protons at 5.81–6.38 ppm (=CH₂) and 6.09 ppm (CH=), H₅-triazole (7.79–7.83 ppm) and that of the terminal methoxy group (3.34–3.45 ppm) indicates that the monomers were successfully synthesized.

Styrene polymerization

Acrylic monomers DEGTz and TEGTz were compared for their efficiency in free-surfactant emulsion polymerization with styrene by using batch polymerization procedure.

Firstly, polymerization reactions have been carried out at 94/6 styrene/monomer weight ratio with KPS as initiator (latexes SDZ2 and STZ2 respectively). The analysis of the sera by ¹H NMR, showed that almost total polymerization conversions have been reached for these systems instead of 86% for styrene homopolymerization (Table 3). Similar increase of polymerization conversion has been previously reported for emulsifier-free copolymerization of styrene with hydrophilic

reactive monomers and was attributed to the influence of such monomers on the early step of nucleation where large number of precursor particles are formed which rapidly suffer a limited coagulation period providing mature particles [18–20].

DLS analysis showed a significant decrease in mean particle diameters and polydispersity index for both investigated latexes in comparison with polystyrene latex (PS). This result suggests that these monomers act as efficient active-surface agents in emulsion polymerization process.

This feature was particularly noticeable for acrylic based triazole monomer DEGTz bearing diethylene glycol methyl ether chain where rather monodisperse particles (PDI = 0.069) with a mean diameter of 266 nm have been obtained whereas TEGTz monomer conducted to larger particles (393 nm) with slightly higher polydispersity index.

The higher efficiency of DEGTz monomer in reducing particle size in comparison to TEGTz analogous may be explained by the difference of the chemical structure of the two investigated surfactants. In TEGTz, the hydrophilic ethylene glycol chain is longer than in DEGTz. The longer ethylene glycol chain, the more it will be extending into water phase to the detriment of the hydrophobic part of the monomer that anchors into monomer droplets and latexes. Thus, DEGTz with the less hydrophilic chain will act as a better stabilizer for emulsion polymerization by means of adsorption phenomena and allows the formation of smaller particle sizes compared with the system with TEGTz. It should also generate higher number of precipitating oligo radicals during

Table 3 Results of surfactant-free batch polymerization of styrene with DEGTz and TEGTz

Latex	Triazole monomer	Particle size (nm) DLS (TEM)	PDI	Zeta potential (mv)	Overall conversion (%)	Copolymer/homopolymer ratio (mol %)	Triazolic monomer on particles (mol %)
PS	–	777	0.258	–47.3	83	–	–
SDZ1	DEGTz	577 (285)	0.248	–56.5	99	65/35	19
SDZ2	DEGTz	266 (203)	0.069	–55.5	99	67/33	27
SDZ3	DEGTz	495 (345)	0.129	–43.2	99	61/39	28
STZ1	TEGTz	643 (514)	0.203	–57.5	97	63/37	19
STZ2	TEGTz	393 (293)	0.137	–52.1	98	52/48	28

nucleation stage and prevents of particles from flocculation in the growth step. For TEGTz monomer, homopolymer formation will be more favored as confirmed by NMR analysis of polymerization recipes reported in the next section (see also Table 3).

Transmission electron microscopy was used to examine the morphology of SDZ2 and STZ2 particles (Fig. 1b, e). The investigated latex particles exhibit homogeneous spherical shape. Similar to DLS analysis, a slightly more polydisperse particles with polyelectrolytes formation were evidenced for STZ2 latex. It is however worth mentioning that particle size obtained from TEM analysis was lower than obtained from light scattering measurements reported in Table 3 probably due to the shrinking of the latex particles under the electron beam. Furthermore, since TEM analysis described the size in the dried state of the sample, whereas DLS measured the size in the hydrated state, the size measured by DLS is rather a hydrodynamic diameter and had a larger value.

Kinetic

Figure 2 presents the particle size evolution of the latex particles SDZ2 and STZ2 calculated by DLS as a function of polymerization time. The emulsion polymerization reactions of acrylic triazole monomers DEGTz and TEGTz with styrene have been carried out at in the same previously used conditions, i.e., styrene/monomer weight ratio (94/6), 6.6% solid content and 3 wt.% of KPS. Polystyrene homopolymer was prepared under the same conditions for comparison.

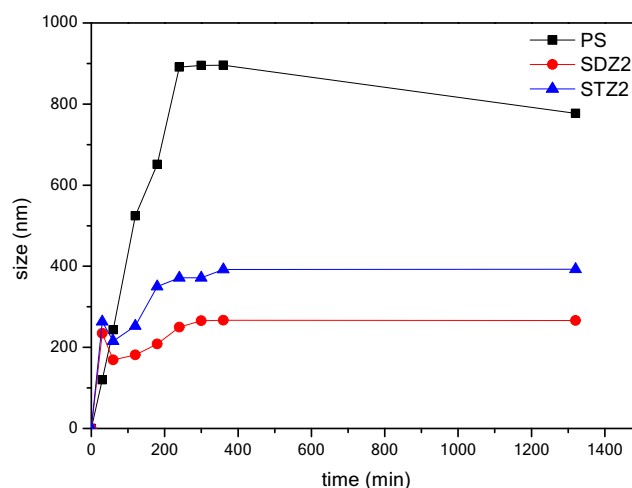


Fig. 2 Evolution of particle size with polymerization time for PS, SDZ2, and STZ2 latexes

For all investigated systems, gradual increase of particle size during the first 240-min polymerization reaction was observed followed by a stabilization at 777, 265, and 392 nm for PS, SDZ2, and STZ2 latexes respectively.

Interestingly, SDZ2 and STZ2 latexes exhibit much lower particle sizes than polystyrene particles during the whole investigated time reaction. The particle size distribution remained narrow through the process for the both systems in the range of 0.014–0.222 and 0.097–0.184 for SDZ2 and STZ2, respectively with a limited amount of aggregated particles (coagulum).

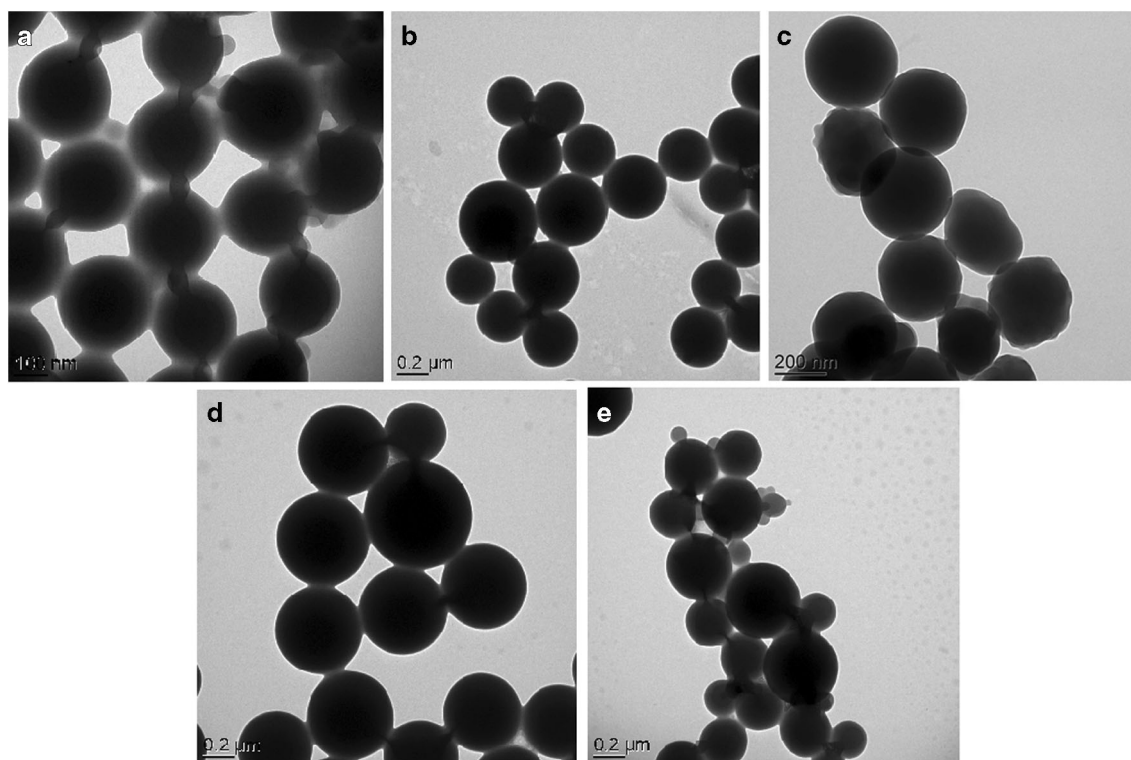


Fig. 1 TEM micrographs. **a** SDZ1. **b** SDZ2. **c** SDZ3. **d** STZ1. **e** STZ2

Effect of monomer concentration

The polymerization of styrene was also conducted at various concentrations of triazolic monomers (3, 6, and 9 wt.% for DEGTz and 3 and 6 wt.% for TEGTz in comparison to styrene) with constant concentration of KPS. From Table 3, we can see that when the concentration of DEGTz or TEGTz monomer increases from 3 to 6 wt.%, there is a significant decrease in mean particle diameters (i.e., 577 to 266 nm and 643 to 393 nm for DEGTz and TEGTz respectively). Further increase on DEGTz concentration leads to larger particles (495 nm); which is assumed to be because of the enhanced particle coagulation. This behavior can be related to the increase of water-soluble oligomer contents and/or the reduction of the precipitation of oligo radicals during the nucleation stage.

Figure 1 shows TEM images of these investigated particles. By increasing triazolic monomer content, the particle morphology slightly deviated from spherical shape to irregular and more polydisperse shape with some occlusions at particle surfaces.

Such particle morphology has been already reported for emulsifier-free copolymerization of styrene with hydrophilic monomers as NIPAM [18] and acryloylpiperidine [21] and can be explained by a two-step mechanism as follows: at the beginning of polymerization process, triazolic monomer will rapidly reacts due to its favorable partitioning in aqueous phase to form polymer chains that precipitate rapidly onto unstable nuclei and coagulate to produce larger particles. When almost the major quantity of triazolic monomer polymerized, styrene starts to react by the diffusion of the monomer from the droplets and the subsequent swelling of the polytriazolic-rich particles. Due to the poor compatibility between the already formed polytriazolic polymers and styrene-rich chains, a phase separation occurs leading to the formation of occlusion at the surface of particles. As the polymerization proceeds, the polystyrene-rich phase will be predominant, expelling the most of polytriazole at the particle surface as small asperities.

Zeta potential

Zeta potential is considered as an important parameter that reflects the charge of particle surfaces and the intensity of repulsive forces among particles affect the stability of dispersion. In this study, zeta potential was measured for polystyrene latexes at different pH ranging from 3 to 11. The obtained zeta potential data are plotted in Fig. 3. One can see that zeta potential values of all investigated particles are negative ranging from -23 to -73 mv over the whole range of measured pH probably due the presence of sulfate functions of potassium persulfate initiator (KPS) on polystyrene particle surface. Any isoelectric point was observed for these latexes.

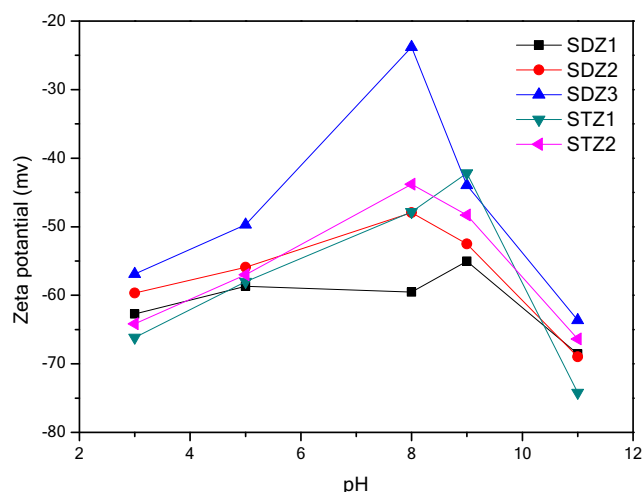


Fig. 3 Zeta potential of latexes prepared by batch polymerization of styrene with DEGTz and TEGTz as function of pH

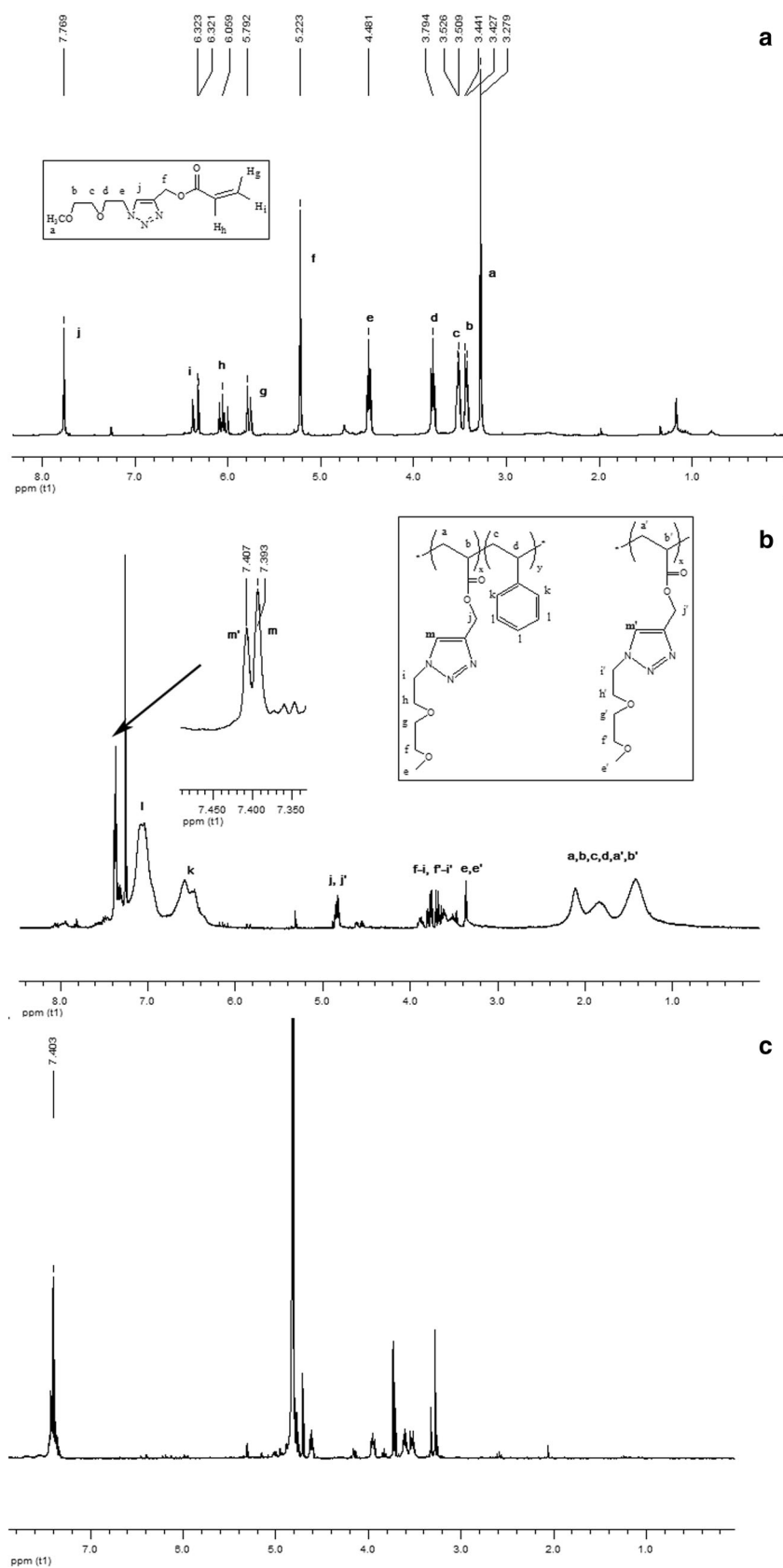
The evolution of zeta potentials exhibits the same Gaussian profile as a function of pH with a maximum ζ value for pH in between 8 and 9. All ζ values are found to increase with increasing DEGTz triazolic monomer concentration (latexes SDZ1, SDZ2, and SDZ3) whereas no significant changes were observed for latex prepared with TEGTz (STZ1 and STZ2). It seems however that for similar initial monomer content, the latter latexes present slightly higher zeta potential values and particularly for $\text{pH} > 6$ which can be related to the presence of neutral adsorbed polytriazole polymers.

NMR study

^1H NMR was used to examine the composition of polymer particles. By using D_2O as solvent, only the signals related to triazole-based monomers are observed since D_2O is non-solvent of the hydrophobic polystyrene core. In CDCl_3 , both shell and core chains were noticed that allows the determination of the composition of the polymers. Comparative NMR spectra of DEGTz monomer and corresponding homopolymer and polystyrene copolymer latex SDZ1 are given as an example in Fig. 4. The presence of resonance peaks belonging to triazolic monomer and styrene moieties is clearly evident in copolymer spectra. Moreover, we noticed the coexistence of two signals at 7.41 and 7.39 ppm that was assigned to H5-triazolic signal of polytriazole homopolymer and copolymer respectively. This was confirmed by two ways: (a) by comparing with NMR spectra of polytriazole homopolymer prepared in the same condition and (b) NMR spectra of this latex carried out in D_2O instead of CDCl_3 shows only one H5-triazolic signal of the water soluble pegylated triazole homopolymer (Fig. 4c).

The integral area of these two protons was used to calculate the mole ratio of copolymer/homopolymer in investigated latexes. The content of acrylic DEGTz and TEGTz moiety in copolymer particles was also estimated from ^1H NMR spectra of

Fig. 4 ^1H -NMR spectra of **a** DEGTz, and **b** SDZ1 in CDCl_3 and **c** in D_2O (homopolymer)



latexes by comparing the signal of styrene moiety (7.11 or 6.60 ppm) with that of H5-triazole of copolymer. The obtained results are collected in Table 3.

It was found that the initial feed composition used to prepare polystyrene particles has significant effect on the composition of the final copolymer particles. The increasing of the initial concentration of triazolic monomer leads to higher incorporation of triazole monomer in latex particles. However, it is noticed in the same time that the formation of polytriazole water soluble oligomers was more favored particularly for monomer bearing the longer pegylated chain (TEGTz). This result is in good agreement with TEM and DLS results discussed previously.

All these results give more insight concerning the polymerization mechanism of triazole monomer under these heterogeneous conditions. In conventional emulsion polymer systems using water-insoluble monomer such as styrene, the primary reaction locus is inside the polymer particles, and aqueous-phase polymerization is usually considered to be negligible. Since pegylated triazolic acrylic monomers are “partially” soluble in water, they will probably be partitioned between both the organic and aqueous phases. We can expect that the primary reaction locus in the triazole-styrene system shifts from the particles to the aqueous phase after the hydrophobic styrene monomer has been consumed. Thereby, oligomeric radicals can be formed in the aqueous phase and will play an important role in particle nucleation and stabilization. We can expect that for DEGTz and TEGTz monomers, the water-soluble oligomers will grow in both the aqueous phase and the organic phase and will impact substantially the composition of final polymers. In aqueous phase, more triazolic sequence units in the oligomer chains will be formed owing to the higher triazolic acrylic monomer concentration there. This feature will be more pronounced for monomer TEGTz containing longer hydrophilic chain. Similar behavior was reported by Shoaf and Poehlein [22, 23] for seeded emulsion copolymerization of styrene with hydrophilic acrylic acids systems.

Perdeuterated styrene polymerization

The polymerization of DEGTz or TEGTz monomers with perdeuterated styrene was carried out under free-surfactant

polymerization condition at 70 °C and 6% solid content by using KPS as initiator.

Two series of experiments have been considered. First, batch copolymerization of styrene- d^8 with triazolic monomers DEGTz and TEGTz was conducted; the related latexes are named SdDZ and SdTZ, respectively (Table 4). The second series of experiments consists on shot-growth polymerization. In this case, the corresponding latexes are noted SSdDZ and SSdTZ respectively.

One can see in Table 4 that in batch condition, polymerization of perdeuterated styrene proceeds with good yield to afford monodisperse latex particles PSd in the range size of 662 nm. Copolymerization recipes SdDZ and SdTZ showed a strong decrease of the particle sizes confirming that the triazolic monomers act as efficient surface-active agents in heterogeneous polymerization by providing stability to the particles. The particle sizes achieved by DEGTz and TEGTz (370 and 660 nm for SdDZ and SdTZ latexes respectively) were however larger and slightly more polydisperse than those obtained for previously discussed polystyrene-based latexes SDZ2 and STZ2 (266 and 393 nm respectively).

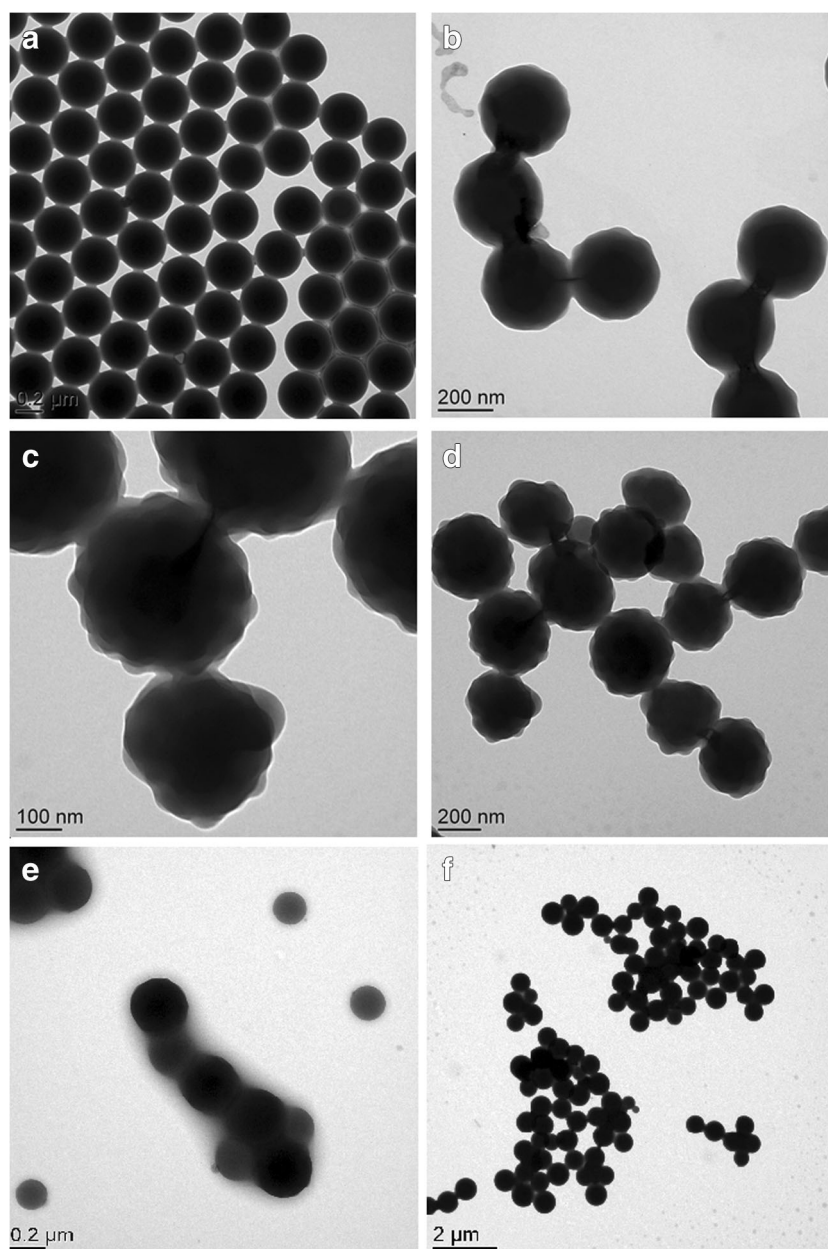
The morphology and particle size distribution of these systems was also investigated by TEM analysis. Monodisperse spherical particles with a smooth surface have been obtained for perdeuterated polystyrene particles PSd (Fig. 5a). By copolymerization with triazolic monomers, the particle morphology slightly deviated from spherical shape to irregular raspberry-like shape (Fig. 5b–d). The deviation is more important for SdTZ particles where many bulges are present on the particle surfaces. This behavior is supported by the higher polydispersity index value of 0.228 calculated by DLS analysis for these particles. The particle size determined by TEM analysis was, as observed previously, smaller than that of those calculated by DLS in the range of 327 and 544 nm for SDZ2 and STZ2, respectively.

The findings of this study proved that the polymerization process and particles morphology are significantly affected by styrene deuterium substitution. Previous studies have reported the influence of the isotopic effect of deuterium substitution on the rate of free-radical polymerization for some deuterated monomers. The rate of propagation R_p was found to be

Table 4 Results of surfactant-free polymerization of perdeuterated styrene with DEGTz and TEGTz in batch and shot-growth conditions (styrene d^8 (3 g) + triazolic monomer (0.2 g))

Latex	Triazolic monomer	Particle size (nm) DLS (TEM)	PDI	Overall conversion (%)		Copolymer/ homopolymer ratio (mol%)
				From gravimetry	From ^1H NMR	
PSd	–	662	0.214	72	–	
SdDZ	DEGTz	370 (327)	0.012	61	65	23/77
SdTZ	TEGTz	660 (544)	0.228	66.8	71.6	19/81
SSdDZ	DEGTz	568 (314)	0.349	–	62.1	6/94
SSdTZ	TEGTz	834 (538)	0.187	–	62.7	2/98

Fig. 5 TEM micrographs. **a** PSd. **b** SdDZ. **c, d** SdTZ. **e** SSdDZ. **f** SSdTZ



dependent on the position of the deuterium and was in most cases higher for the deuterated monomer than for the H-monomer. In the case of perdeuterated styrene, Clouet and Chaffanjon [24] have shown that the deuterium substitution affects not only the propagation step of the polymerization of styrene-d₈ but also the termination step. The activation energy for termination step of styrene-d₈ was found to be 1.5 times higher than for styrene and an increase in termination reaction by combination was obtained for the former monomer was reported. This feature can explain in our case, the lower conversion yields and the more heterogeneous particle surface observed for polymers prepared from perdeuterated styrene in comparison with styrene based analogous (Table 3). ¹H NMR study carried out for perdeuterated polystyrene recipes

(Fig. 6a,b) showed lower monomer conversion for perdeuterated polystyrene particles in comparison with polystyrene analogous and higher amounts of water-soluble polymers. We can expect a higher demixing of the small polystyrene-rich domains during polymerization leading to the formation of the occlusions at particle surfaces as observed by TEM analysis.

In a second time, polymerization experiments were performed under shot-growth conditions in the aim to have a better control of the amount of triazole-based monomer copolymerized at the surface of polystyrene particles. The basis of the shot-growth technique is to polymerize the main monomer, i.e., styrene-d₈, by the usual surfactant-free emulsion polymerization process until the seed latex reaches a fairly high conversion (> 60%) then

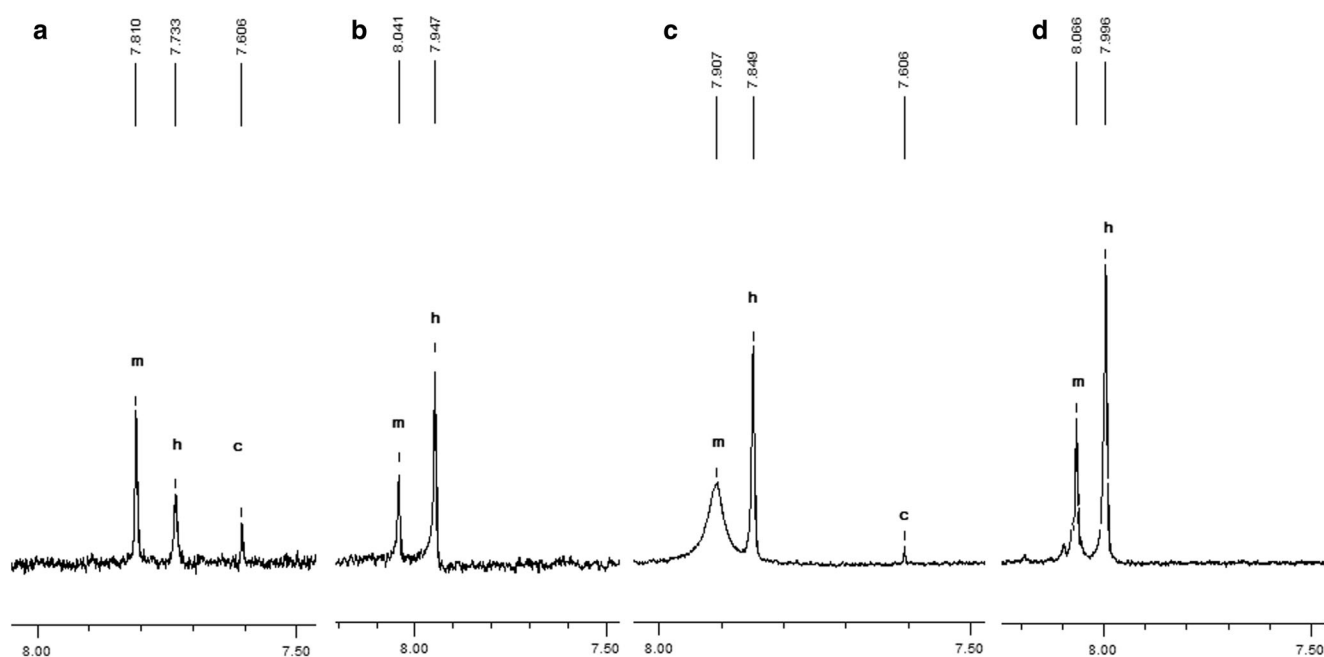


Fig. 6 ^1H NMR spectra of SdDZ in **a** CDCl_3 , **b** D_2O ; SSdDZ in **c** CDCl_3 , **d** D_2O . m, h, and c refer to residual monomer, polytriazole homopolymer, and copolymer respectively

the second monomer (DEGTz or TEGTz) is added and the reaction is allowed to proceed to completion.

Results as regards to particle size and distribution are reported in Table 4 (latexes SSdDZ and SSdTZ). Moderate conversion yields were obtained for both investigated acrylic monomers. Dynamic light scattering analysis showed particles with large sizes ranging from 568 and 834 nm with broad size distribution. Nevertheless, TEM micrographs of these latexes reveal more homogeneous spherical particles with smaller particles size in the range of 314 and 538 nm for SSdDZ and SSdTZ respectively but with a high tendency for aggregation. It is worth mentioning that these values are slightly lower than those obtained by batch polymerization.

By comparing NMR spectra of latexes prepared by batch and shot-growth conditions for both investigated triazolic monomer (Fig. 6), we noticed that this latter mode of polymerization promotes the formation water-soluble polymers at the detriment of the formation of copolymers (Table 4). The smoother particle surfaces observed by TEM analysis for these latexes can be the consequence of (a) the formation of less polystyrene-rich domains during polymerization process and (b) a better capture of the core particles for polymer from the aqueous phase due to the monomer shell actively polymerizing at the core particle surface. This shell is becoming entwined in the polymer matrix and unable to transfer back out of the particle. The core particles will contain also some residual monomer that will act as plasticizer. The less rigid, plasticized core particles will probably favor more regular spherical shape [25].

In this study, zeta potential was also measured for all samples at different pH, i.e., pH 3, 5, 8, 9, and 11. The resulting values are plotted according to pH in Fig. 7.

One can see that polymers prepared by shot-growth polymerization technic exhibit higher ζ values particularly in acidic media in comparison to polystyrene particles and corresponding batch polymers. This can be related to the high concentration of water-soluble polytriazolic species as showed previously in NMR study. One can expect that the triazole ring can undergo protonation reaction at acid pH values

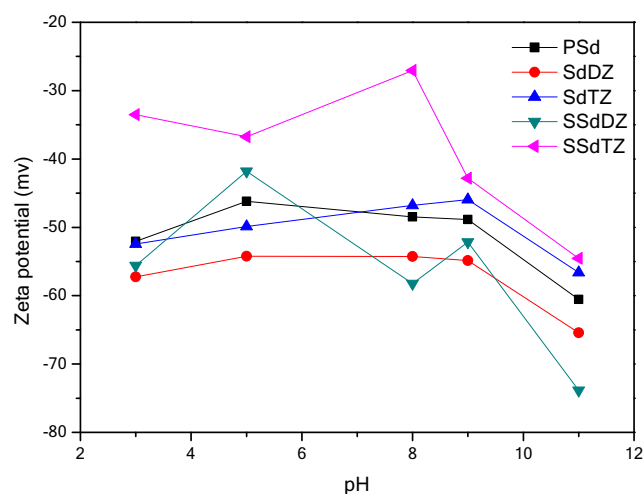


Fig. 7 Zeta potential of perdeuterated polystyrene particles functionalized with DEGTz and TEGTz monomers as a function of pH

leading to positively charged triazolium groups and thus an increase of zeta potential values.

TEGTz-based latex (SdTz or SSdTz) exhibit higher zeta potential values in comparison with DEGTz-based particles (SdDZ or SSdDZ). This behavior was more pronounced in the case of polymers prepared in shot-growth conditions.

Conclusion

Two pegylated triazolic monomers were synthesized and used in emulsifier-free copolymerization of styrene by batch process for producing latex particles with covalently attached triazolic residues. Both investigated monomers strongly affected emulsion copolymerization rate and final particle size and surface charge density. DEGTz monomer bearing the shorter hydrophilic chain allowed the formation monodisperse particles with the smaller particle size. Particle size and surface charge density of the prepared particles were found to be dependent on monomer concentration. Owing to partially hydrophilic character of the monomers, the concomitant formation of polytriazolic homopolymer was evidenced by ^1H NMR study particularly for TEGTz monomer. In addition to ionic groups originated from initiator, these polymers will probably participate on latex stability via electrostatic stabilization.

These monomers have been then successfully engaged on emulsion polymerization with styrene-d8 by batch or shot-growth processes. The use of deuterated styrene affects substantially the polymerization process and particle morphology and size.

Dealing with short-growth process conducts to higher formation of homopolytriazole particles that was evidenced by NMR analysis and through the electrophoretic mobility behavior of the triazolic functionalized latexes.

Due to the well-known chelating properties of 1,2,3-triazole heterocycle [9, 26], such triazole-styrene latex particles are potential candidate as a solid support for metal ion remediation in wastewater effluents.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Altava B, Burguete MI, Garcia-Verdugo E, Luis SV (2018) Chiral catalysts immobilized on achiral polymers: effect of the polymer support on the performance of the catalyst. *Chem Soc Rev* 47: 2722–2771. <https://doi.org/10.1039/C7CS00734E>
- Aydın EB, Aydın M, Sezgintürk MK (2018) Highly sensitive electrochemical immunosensor based on polythiophene polymer with densely populated carboxyl groups as immobilization matrix for detection of interleukin 1β in human serum and saliva. *Sensors Actuators B Chem* 270:18–27. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.014>
- Cho YS, Shin CH, Han S (2016) Dispersion polymerization of polystyrene particles using alcohol as reaction medium. *Nanoscale Res Lett* 11:46. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1261-8>
- Elaissari A (2003) Colloidal polymers: synthesis and characterization. CRC press
- Bell CA, Smith SV, Whittaker MR, Whittaker AK, Gahan L R, Monteiro M J (2006) Surface-functionalized polymer nanoparticles for selective sequestering of heavy metals. *Adv Mater* 18:582–586. <https://doi.org/10.1002/adma.200501712>
- Huang C, Kobayashi H, Moritaka M, Okubo M (2017) Hollow particles are produced by the burying of sulfate end-groups inside particles prepared by emulsion polymerization of styrene with potassium persulfate as initiator in the absence/presence of nonionic emulsifier. *Polym Chem* 8:6972–6980. <https://doi.org/10.1039/C7PY01608E>
- Okubo M, Kobayashi H, Huang C, Miyanaga E, Suzuki T (2017) Water absorption behavior of polystyrene particles prepared by emulsion polymerization with nonionic emulsifiers and innovative easy synthesis of hollow particles. *Langmuir* 33(14):3468–3475. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00232>
- Trochimczuk AW, Kolarz BN (2000) Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanylthiourea and dithiocarbamate groups. *J Eur Polym* 36:2359–2363. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00007-0)
- Lahmar H, Saidi-Besbes S, Elaissari A, Derdour A (2015) Poly(1,2,3-triazole) latex particles: synthesis and chelating properties. *J Colloid Sci Biotech* 4:1–7. <https://doi.org/10.1166/jcsb.2015.1111>
- Denizli A, Kesenci K, Arica Y, Piskin E (2000) Dithiocarbamate-incorporated monosize polystyrene microspheres for selective removal of mercury ions. *React Funct Polym* 44:235–243. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(99\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(99)00099-1)
- Dinu MV, Dragan ES (2008) Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters. *React Funct Polym* 68:1346–1354. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.06.011>
- Trochimczuk AW (1998) Chelating resins with n-substituted diamides of malonic acid as ligands. *J Eur Polym* 11:1657–1662. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00018-4)
- Pan B, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q, Zheng S (2009) Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *J Chem Eng* 151:19–29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.036>
- Uzun L, Kara A, Tüzmen N, Karabakan A, Beşirli N, Denizli A (2006) Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1,2,4-triazole) copolymer beads for heavy-metal removal. *J Appl Polym Sci* 102:4276–4283. <https://doi.org/10.1002/app.24830>
- Jakowski J, Huang J, Garashchuk S, Luo Y HK, Keum J, Sumpter BG (2017) Deuteration as a means to tune crystallinity of conducting polymers. *J Phys Chem Lett* 8:4333–4340. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b01803>
- White RP, Lipson JEG, Higgins JS (2010) Effect of deuterium substitution on the physical properties of polymer melts and blends. *Macromolecules* 43:4287–4293. <https://doi.org/10.1021/ma902707u>
- Shao M, Keum J, Chen J, He Y, Chen W, Browning JF, Jakowski J, Sumpter BG, Ivanov IN, Ma YZ, Rouleau CM, Smith SC, Geoghegan DB, Hong K, Xiao K (2014) The isotopic effects of deuteration on optoelectronic properties of conducting polymers. *Nat Commun* 5:3180. <https://doi.org/10.1038/ncomms4180>

18. Duracher D, Sauzedde F, Elaissari A, Perrin A, Pichot C (1998) Cationic amino-containing N-isopropylacrylamide styrene copolymer latex particles: 1-particle size and morphology vs. polymerization process. *Colloid Polym Sci* 276:219–231. <https://doi.org/10.1007/s003960050232>
19. Ni H, Du Y, Ma G, Nagai M, Om S (2001) Mechanism of soap-free emulsion polymerization of styrene and 4-vinylpyridine: characteristics of reaction in the monomer phase, aqueous phase, and their Interface. *Macro* 34(19):6577–6585. <https://doi.org/10.1021/ma010829d>
20. Ho KM, Li WY, Wong CH, Li P (2010) Amphiphilic polymeric particles with core-shell nanostructures: emulsion-based syntheses and potential applications. *Colloid Polym Sci* 288(16):1503–1523. <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2276-9>
21. Kawaguchi H, Hoshino F, Ohtsuka K (1986). *Makromol Chem Rapid Commun* 7:109–114. <https://doi.org/10.1002/marc.1986.030070302>
22. Shoaf GL, Poehlein GW (1991) Kinetics of emulsion copolymerization with acrylic acids. *J Appl Polym Sci* 42:1213–1237. <https://doi.org/10.1002/app.1991.0704205067>
23. Shoaf GL, Poehlein GW (1991) Solution and emulsion polymerization with partially neutralized methacrylic acid. *J Appl Polym Sci* 42:1239–1257
24. Clouet G, Chaffanjon P (1990) Rate constants in the free-radical polymerization of perdeuterated styrene. *J Macromol Sci Chem* 27: 193–212. <https://doi.org/10.1080/00222339009351496>
25. Chainey M, Hearn J, Wilkinson MC (1981) Preparation of overcoated polymer latices by a ‘shot growth’ technique. *J Br Polym* 13:132–136. <https://doi.org/10.1002/pi.4980130310>
26. Mokadem Z, Mekki S, Saidi-Besbes S, Agusti G, Elaissari A, Derdour A (2017) Triazole containing magnetic core-silica shell nanoparticles for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ removal. *J Arabian Chem* 10:1039–1051. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.12.008>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Résumé

Nous présentons dans ce travail la synthèse et caractérisation de nouveaux monomères acryliques et méthacryliques portant des synthons chélatants comportant des unités 1.2.3-triazoles fonctionnalisées par des chaînes monométhyl di ou tri éthylène glycols. Deux monomères ont été par la suite, utilisés comme composés modèles pour préparer les latex correspondants par procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif en présence de styrène ou de styrène d^8 . Deux modes de polymérisation ont été testés : par batch ou discontinue (shot-growth). L'effet de la structure et la concentration des monomères sur le taux de conversion de la polymérisation, la taille des particules, leur morphologie, leur composition et la densité des charges à leur surface a été étudié par RMN, DLS et MET. Il a été constaté que le monomère à plus courte chaîne pégylée permet la formation de particules monodisperses plus petites avec un meilleur contrôle de la formation d'oligomères solubles dans l'eau. Le styrène deutéré a un impact significatif sur le taux de conversion ainsi que sur la taille et la forme des particules et ce, quelle que soit la structure du monomère. Le shot-growth réduit la formation de particules de copolymères en faveur de l'obtention d'homopolymères polytriazoles. L'évaluation de la capacité d'un des latex préparés SDZ3 pour la rétention d'ion Pb (II) a été par la suite, réalisée par le procédé d'adsorption en batch en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Le latex a montré une grande affinité du pour cet ion avec une quantité maximale adsorbée à l'équilibre $q_m = 344.82$ mg/g. Nous avons enfin, mené une étude de polymérisation en dispersion du méthacrylate de méthyle dans le but d'utiliser prochainement ce nouveau système pour préparer les latex chélatants triazoliques. Une attention particulière a été apportée à l'étude de l'impact de la composition du solvant, la concentration du stabilisant et le type et la concentration de l'initiateur sur la taille des particules, leur distribution des tailles, leur morphologie et le taux de conversion.

Mots clé : monomère chélatants, 1.2.3-triazole, PEG, Latex, polymérisation en émulsion, Polystyrène perdeutééré, polytriazole, ion métallique, polymérisation en dispersion, PMMA.

Abstract

We present this work, the synthesis and characterization of new acrylic and methacrylic monomers carrying chelating synthons based on 1.2.3-triazole units functionalized with mono methyl di or tri ethylene glycol chains. Two monomers were subsequently used as model compounds to prepare the corresponding latexes by free soap emulsion polymerization process in the presence of styrene or styrene d^8 . Two modes of polymerization were tested: batch or shot-growth. The effect of the structure and concentration of the monomers on the conversion of polymerization, the size of the particles, their morphology, their composition and the density of the charges on their surface was studied by NMR, DLS and TEM. It has been found that the shorter pegylated chain monomer allows the formation of smaller monodisperse particles with better control of the formation of water-soluble oligomers. Deuterated styrene has a significant impact on the conversion rate as well as on the size and shape of the particles, regardless of the structure of the monomer. Shot-growth process reduces the formation of copolymer particles in favor of obtaining polytriazole homopolymers. The evaluation of the capacity of one of the prepared latexes SDZ3 for the retention of Pb (II) ion was subsequently carried out by the batch adsorption method using atomic absorption spectrometry (AAS). The latex showed a great affinity for this ion with a maximum amount adsorbed at equilibrium $q_m = 344.82$ mg/g. Finally, we conducted a dispersion polymerization study of methyl methacrylate with the aim of using this new system to prepare chelating polytriazolic latexes. Particular attention was paid to studying the impact of the composition of the solvent, the concentration of the stabilizer and the type and concentration of the initiator on the particle size, their size distribution, their morphology and the conversion.

Keywords: chelating monomer, 1.2.3-triazole, PEG, Latex, emulsion polymerization, perdeuterated polystyrene, polytriazole, metal ion, dispersion polymerization, PMMA

الملخص

في هذا العمل، نقدم توليف وتوصيف مونومرات أكريليك وميثاكريليك جديدة تحمل مركبات تخليق تشتمل على وحدات 1.2.3 تريازول تعمل بواسطة سلاسل مونوميثيل دي أو ثلاثي إيثيلين جليكول. تم استخدام اثنين من المونومرات لاحقاً كمركبات نموذجية لتحضير اللاتكس المقابل بواسطة عملية بلمرة المستحلب بدون الفاعل بالسطح في وجود ستيرين أو ستيرين d^8 . تم اختبار وضعين من البلمرة: دفعة أو منقطعة. تمت دراسة تأثير البنية وتركيز المونومرات على معدل تحويل البلمرة، وحجم الجزيئات، وتشكلها، وتكوينها وكثافة الشحنات على سطحها بواسطة NMR و DLS و MET. وقد وجد أن مونومر السلسلة القصير يسمح بتكوين جزيئات أحادية متباعدة أصغر مع تحكم أفضل في تكوين أوليغومرات قابلة للذوبان في الماء. الستايرين الديوتري له تأثير كبير على معدل التحويل وكذلك على حجم وشكل الجسيمات. تم تقييم قدرة أحد اللاتكس الذي تم إعداده SDZ3 للاحتفاظ بالأيونات Pb (II) في وقت لاحق بواسطة طريقة امتصاص الدفعة باستخدام مطياف الامتصاص الذري (AAS). أظهر اللاتكس تقارباً كبيراً لهذا الأيون مع كمية قصوى ممتزة عند التوازن $q_m = 344.82$ ملغم / غرام. وأخيراً، أجرينا دراسة بلمرة مشتت لميثاكريلات الميثيل بهدف استخدام هذا النظام الجديد قريباً لإعداد اللاتكس المخلب. تم إيلاء اهتمام خاص لدراسة تأثير تكوين المذيب، وتركيز المثبت ونوع وتركيز البادئ على حجم الجسيمات، وتوزيع حجمها، وتشكلها ومعدلها.

كلمات مفتاحية: مونومر مخلب، 1.2.3-تريازول، PEG، لاتكس، بلمرة مستحلب، بوليستيرين ديوتير، بوليتريزول، أيون معدني، بلمرة مشتت، PMMA

Résumé

Nous présentons dans ce travail la synthèse et caractérisation de nouveaux monomères acryliques et méthacryliques portant des synthons chélatants comportant des unités 1.2.3-triazoles fonctionnalisées par des chaînes monométhyl di ou tri éthylène glycols. Deux monomères ont été par la suite, utilisés comme composés modèles pour préparer les latex correspondants par procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif en présence de styrène ou de styrène d^8 . Deux modes de polymérisation ont été testés : par batch ou discontinue (shot-growth). L'effet de la structure et la concentration des monomères sur le taux de conversion de la polymérisation, la taille des particules, leur morphologie, leur composition et la densité des charges à leur surface a été étudié par RMN, DLS et MET. Il a été constaté que le monomère à plus courte chaîne pégylée permet la formation de particules monodisperses plus petites avec un meilleur contrôle de la formation d'oligomères solubles dans l'eau. Le styrène deutéré a un impact significatif sur le taux de conversion ainsi que sur la taille et la forme des particules et ce, quelle que soit la structure du monomère. Le shot-growth réduit la formation de particules de copolymères en faveur de l'obtention d'homopolymères polytriazoles. L'évaluation de la capacité d'un des latex préparés SDZ3 pour la rétention d'ion Pb (II) a été par la suite, réalisée par le procédé d'adsorption en batch en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Le latex a montré une grande affinité du pour cet ion avec une quantité maximale adsorbée à l'équilibre $q_m = 344.82 \text{ mg/g}$. Nous avons enfin, mené une étude de polymérisation en dispersion du méthacrylate de méthyle dans le but d'utiliser prochainement ce nouveau système pour préparer les latex chélatants triazoliques. Une attention particulière a été apportée à l'étude de l'impact de la composition du solvant, la concentration du stabilisant et le type et la concentration de l'initiateur sur la taille des particules, leur distribution des tailles, leur morphologie et le taux de conversion.

Mots clés :

Monomère chélatants; 1.2.3-triazole; PEG; Latex; Polymérisation en émulsion; Polystyrène perdeutééré; Polytriazole; Ion métallique; Polymérisation en dispersion; PMMA.