



Université de Limoges
École doctorale Science – Technologie – Santé
Faculté des Sciences et Techniques



Année : 2003

Thèse N°: 48-2003

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Chimie Appliquée – Chimie des Substances Naturelles

Présentée par

Nicolas JOLY

Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose

Directeur de thèse :

M. Pierre KRAUSZ, Professeur

soutenue le 21 novembre 2003 devant la commission d'examen

Rapporteurs

M. B. De JESO

Professeur
Université de Bordeaux I

M. C. VACA-GARCIA

Maître de Conférences (H.D.R.)
Institut National Polytechnique de Toulouse

Examineurs

M. J. BARRAULT

Directeur de Recherche CNRS
Université de Poitiers

M. R. GRANET

Ingénieur de Recherches
Université de Limoges

M. P. KRAUSZ

Professeur

Université de Limoges

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur le Professeur Pierre KRAUSZ pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire qu'il dirige et pour m'avoir permis, par tous ses efforts et ses conseils, de préparer mon doctorat dans les meilleures conditions.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude et mon admiration à Monsieur le Docteur Robert GRANET, Ingénieur de Recherche à l'Université de Limoges, pour avoir quotidiennement encadré mon travail et pour m'avoir fait profiter de son savoir intarissable en chimie et de ses compétences. Bien que très engagé dans la dynamique de recherche du laboratoire, il a toujours su m'accorder de son temps précieux lorsque j'en avais besoin. Son enthousiasme permanent, son aide, ainsi que ses conseils m'ont soutenu à chaque instant, tout au long de ces années.

Je suis très honoré de la présence au titre de rapporteurs de Monsieur Bernard De JESO, Professeur de l'Université de Bordeaux I et de Monsieur Carlos VACA-GARCIA, Maître de Conférences HDR à l'Institut National Polytechnique de Toulouse. Je tiens aussi à remercier Monsieur Joël BARRAULT, Directeur de Recherche au CNRS (Université de POITIERS) d'avoir accepté d'être examinateur de mon travail.

Je remercie également les Docteurs Rachida ZERROUKI, Vincent SOL et Vincent GLOAGUEN, Maîtres de Conférences, ainsi que les Professeurs Michel GUILLOTON et Bernard VERNEUIL pour leurs conseils avisés et leur soutien. Je joins aussi tous mes remerciements à l'ensemble des étudiants et personnels du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles pour avoir rendu ces années agréables par leur disponibilité, leur bonne humeur et leur amitié.

Ma gratitude va aussi à toutes les autres personnes qui m'ont aidé dans cette tâche ardue et qui ont contribué à l'enrichissement de ce travail et de mes connaissances :

- Docteur Christophe PETIT et Docteur Jacques ROZIER, de l'IUT Génie Civil d'Égletons, pour m'avoir permis de réaliser moi-même les tests mécaniques sur les films plastiques.
- Docteur Pierre BRANLAND pour avoir effectué les tests de biodégradation.
- Docteur Claude PENOT pour les analyses thermiques différentielles et les analyses thermogravimétriques.

- Monsieur Yves CHAMPAVIER, Ingénieur de Recherche, pour avoir effectué les spectres RMN. Sa disponibilité, son dévouement et son efficacité ont été très appréciables. Qu'il sache aussi que ces qualités ont été appréciées à leur juste valeur.

Je souhaite adresser tous mes remerciements à l'équipe de l'École Doctorale ED258, Monsieur le Professeur Jean-Claude VAREILLE et Mademoiselle Gaëlle PEYRAT pour leur disponibilité et pour avoir contribué à la mise en place de formations doctorales intéressantes et utiles.

Toute ma gratitude va à ma famille, et spécialement à mes parents qui m'ont soutenu moralement et financièrement tout au long de mes études. Elle va aussi à Céline et Didier, qui ont su m'apporter la détente et la joie durant les périodes de stress et de remises en questions, ainsi qu'à Sophie et Benoît pour leur soutien.

Je tiens enfin à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour son soutien financier concrétisé par une bourse de thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	21
-----------------------------	----

PREMIÈRE PARTIE : NOUVELLE MÉTHODE D'OBTENTION D'ESTERS DE CELLULOSE.	25
---	-----------

<i>I. Le bois – Composition et modification de sa composante cellulosique</i>	<i>27</i>
--	-----------

I.1. Composition chimique de la paroi des cellules du bois	27
---	-----------

<i>I.1.1. Les substances non saccharidiques du bois</i>	<i>28</i>
---	-----------

I.1.1.1. Les composés extracellulaires	28
--	----

I.1.1.1.1. Les extractibles simples	28
---	----

I.1.1.1.2. Les tannins	29
------------------------------	----

I.1.1.2. Les lignines.....	31
----------------------------	----

<i>I.1.2. Les substances saccharidiques</i>	<i>36</i>
---	-----------

I.1.2.1. Les pectines	36
-----------------------------	----

I.1.2.2. Les hémicelluloses	38
-----------------------------------	----

I.1.2.3. La cellulose.....	40
----------------------------	----

I.2. La cellulose	40
--------------------------------	-----------

<i>I.2.1. Généralités et structure.....</i>	<i>40</i>
---	-----------

<i>I.2.2. Les différentes morphologies de la cellulose</i>	<i>43</i>
--	-----------

I.2.2.1. Interconversions entre les différents types de cellulose	43
---	----

I.2.2.2. Comparaison structurale des celluloses I et II.....	44
--	----

<i>I.2.3. Méthodes d'obtention de la cellulose</i>	<i>46</i>
--	-----------

I.3. Modifications chimiques de la cellulose.....	49
--	-----------

<i>I.3.1. Traitement préalable à la transformation.....</i>	<i>51</i>
---	-----------

I.3.1.1. Activation de la cellulose	51
---	----

I.3.1.2. Dissolution de cellulose.....	51
--	----

<i>I.3.2. Modification du squelette cellulosique.....</i>	<i>54</i>
---	-----------

<i>I.3.3. Modifications des groupes hydroxyles de la cellulose</i>	<i>57</i>
--	-----------

I.3.3.1. Les désoxy-substitutions	57
---	----

I.3.3.2. Éthers de cellulose et analogues	58
---	----

I.3.3.3. Esters de cellulose et analogues	62
---	----

I.3.3.3.1. Esters inorganiques de cellulose	62
---	----

I.3.3.3.2. Carbamates de cellulose.....	63
---	----

I.3.3.3.3. Esters organiques de cellulose	63
---	----

<i>I.3.4. Acylation de la cellulose</i>	<i>63</i>
---	-----------

I.3.4.1. Acylation directe de cellulose à partir d'acides carboxyliques	64
---	----

I.3.4.2. Acylation de cellulose à partir d'anhydrides carboxyliques	66
---	----

I.3.4.3. Acylation de cellulose par des chlorures d'acides carboxyliques	67
--	----

I.3.4.4. Acylation de cellulose par transestérification	68
---	----

I.3.4.5. Méthodes de purification des esters cellulosiques	69
I.3.4.6. Caractérisation des esters de cellulose	69
I.3.4.6.1. Le degré de substitution.....	69
I.3.4.6.2. Autres caractéristiques des esters cellulosiques.....	70
I.3.4.6.2.1. Le degré de polymérisation.....	70
I.3.4.6.2.2. Caractéristiques thermiques	70
II. Une méthode non conventionnelle d'estérification : l'activation	
micro-ondes.....	72
II.1. Généralités	72
II.2. Influence de l'application d'un champ électrique sur une molécule	
polaire	72
II.3. Les effets des micro-ondes	74
II.3.1. Effets du milieu réactionnel.....	74
II.3.2. Interprétation.....	75
II.4. Les réacteurs micro-ondes.....	77
II.5. Applications de la technologie micro-ondes en synthèse organique.....	78
III. Résultats et discussion	80
III.1. Mise en solution de cellulose dans le système LiCl/DMA	81
III.1.1. Matériel initial.....	81
III.1.2. Dissolution de cellulose	82
III.1.2.1. Cellulose microcristalline	82
III.1.2.2. Cellulose de châtaignier.....	83
III.2. Acylation de cellulose microcristalline	84
III.2.1. Influence du DMAP sur l'acylation de la cellulose microcristalline	85
III.2.2. Influence de la base utilisée au cours de l'acylation.....	89
III.3. Acylation de cellulose de châtaignier	92
III.3.1. Influence du mode d'activation.....	92
III.3.2. Influence du DMAP.....	94
III.3.3. Influence des carbonates de calcium et de sodium sur l'acylation de	
cellulose de châtaignier.....	98
III.4. Mise au point d'une nouvelle méthode de purification.....	100
III.5. Analyse des produits obtenus	102
III.5.1. Infra-rouge.....	102
III.5.2. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle	103
III.5.2.1. Détermination de la température de transition vitreuse.....	103
III.5.2.2. Détermination de la température de dégradation.....	105
III.6. Propriétés mécaniques des esters lauriques de cellulose	107
III.7. Biodégradation.....	111
IV. Conclusion.....	113

**DEUXIÈME PARTIE : RÉTICULATION D'ESTERS
CELLULOSIQUES PAR MÉTATHÈSE DES ALCÈNES.**
.....115

I. Réticulation de la cellulose – État de la question..... 118

II. La réaction de métathèse des alcènes..... 120

II.1. Généralités 120

II.1.1. Les différents types de métathèse des alcènes 120

II.1.2. Historique 122

II.1.3. Le nouvel essor de la réaction de métathèse 122

II.2. Les catalyseurs de métathèse les plus récents..... 123

II.2.1. Les catalyseurs de Grubbs de première génération 123

II.2.2. Les catalyseurs de deuxième génération 126

II.2.2.1. Les catalyseurs « simples » 126

II.2.2.2. Les catalyseurs supportés..... 126

II.2.3. Élimination des catalyseurs de métathèse après réaction..... 127

II.3. Mécanisme de la réaction de métathèse des alcènes 129

II.3.1. Généralités 129

II.3.2. Mécanisme 131

II.4. Exemples d'application de la métathèse en chimie fine 136

III. Résultats et discussion 143

III.1. Réticulation d'esters simples de cellulose..... 143

III.1.1. Synthèse d' ω -undécénoate de cellulose 143

III.1.2. Réticulation par métathèse 145

III.1.2.1. Système - Résultats..... 145

III.1.2.2. Stéréochimie - Structures..... 151

III.2. Réticulation d'esters mixtes de cellulose 155

III.2.1. Synthèse d'esters mixtes de cellulose 155

III.2.2. Métathèse d'esters mixtes de cellulose 157

III.3. Analyse thermique 160

III.4. Analyse infra-rouge 161

III.5. Propriétés mécaniques 162

III.6. Hydrogénation après métathèse 164

IV. Conclusion 169

TROISIÈME PARTIE : RÉTICULATION DE CELLULOSE PAR POLYMÉRISATION DE L'HUILE DE LIN.	171
<i>I. L'huile de lin</i>	<i>174</i>
<i>II. Premières réactions d'acylation de cellulose par le chlorure de lin</i>	<i>176</i>
<i>III. Synthèse d'esters liniques de cellulose en présence d'un inhibiteur de radicaux</i>	<i>183</i>
<i>IV. Analyse et propriétés des films plastiques obtenus</i>	<i>187</i>
IV.1. Infra-rouge	187
IV.2. Propriétés thermiques	188
IV.3. Propriétés mécaniques	188
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 191
 PARTIE EXPÉRIMENTALE	 195
<i>I. Réactifs et solvants</i>	<i>197</i>
I.1. Réactifs	197
I.2. Solvants	198
I.3. Matériel végétal	198
<i>II. Appareillage</i>	<i>199</i>
II.1. Activation micro-ondes	199
II.2. Chromatographie	199
II.2.1. Chromatographie sur couche mince	199
II.2.2. Chromatographie en phase gaz	199
II.3. Infrarouge	200
II.4. Résonance magnétique nucléaire	200
II.5. Propriétés mécaniques	200
II.6. Analyse thermogravimétrique	201
II.7. Analyse thermique différentielle	201
<i>III. Caractérisation des échantillons</i>	<i>202</i>

III.1. Mise en forme des films plastiques (Casting)	202
III.2. Saponification des esters de cellulose	202
III.3. Transestérification des esters de cellulose	202
III.4. Calcul du degré de substitution	202
<i>III.4.1. Par RMN du proton</i>	202
<i>III.4.2. Par volumétrie</i>	204
III.5. Détermination du taux de réticulation	205
<i>III.5.1. Par RMN du proton</i>	205
<i>III.5.2. Par CPG</i>	206
III.5.2.1. Méthode	206
III.5.2.2. Étalonnage	206
III.5.2.3. Calcul du taux de réticulation T.....	207
III.6. Calcul du rendement d'hydrogénation par CPG	207
<i>III.6.1. Méthode</i>	207
<i>III.6.2. Étalonnage</i>	208
<i>III.6.3. Détermination du rendement d'hydrogénation</i>	208
III.7. Détermination de la composition des esters mixtes lin/laurique par CPG	209
<i>III.7.1. Méthode</i>	209
<i>III.7.2. Étalonnage</i>	209
III.8. Biodégradabilité	210
 IV. Synthèses	 211
IV.1. Obtention de cellulose des sciures de châtaignier	211
<i>IV.1.1. Délignification acide de sciures de châtaignier</i>	211
<i>IV.1.2. Délignification basique de sciures de châtaignier</i>	211
IV.2. Dissolution de cellulose	212
IV.3. Esters lauriques de cellulose par micro-ondes	213
<i>IV.3.1. Voie A : sans catalyseur ni base</i>	213
<i>IV.3.2. Voie B : en présence de DMAP</i>	214
<i>IV.3.3. Voie C : en présence de tributylamine</i>	214
<i>IV.3.4. Voie D : en présence de carbonate de calcium ou de sodium</i>	215
IV.4. Esters undécyléniques de cellulose par micro-ondes	216
IV.5. Acide 10-eicosendioïque	217
IV.6. Undécénoate de méthyle	217
IV.7. 10-eicosendioate de diméthyle par métathèse	218
IV.8. Réticulation d'esters undécyléniques de cellulose par métathèse	219
IV.9. Esters mixtes lauriques / undécyléniques de cellulose	220
IV.10. Réticulation d'esters mixtes lauriques / undécyléniques de cellulose par métathèse	221
IV.11. Hydrogénation des produits de métathèse	222

<i>IV.11.1. Hydrogénation sans catalyseur spécifique</i>	222
<i>IV.11.2. Hydrogénation avec un catalyseur spécifique</i>	222
IV.12. Réticulation de cellulose par greffage–copolymérisation d’huile de lin	223
<i>IV.12.1. Saponification d’huile de lin</i>	223
<i>IV.12.2. « Chlorure de lin »</i>	224
<i>IV.12.3. Esters méthyliques du « chlorure de lin »</i>	225
<i>IV.12.4. Esters « liniques » de cellulose</i>	226
<i>IV.12.5. Esters mixtes lauriques/« liniques » de cellulose</i>	227

ANNEXE	229
---------------------	------------

Liste des abréviations

$\%DS_U$: pourcentage undécylénique du degré de substitution total

ΔG^\ddagger : enthalpie libre d'activation

ΔG_{MO}^\ddagger : enthalpie libre d'activation par micro-ondes

ΔG_T^\ddagger : enthalpie libre d'activation thermique

ϵ_R : élongation à la rupture

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

σ_R : contrainte à la rupture

ADMet : acyclic diene metathesis (métathèse des diènes acycliques)

ATD : analyse thermique différentielle

ATG : analyse thermogravimétrique

Bn : benzyle

CAN : ceric ammonium nitrate (nitrate d'ammonium cérique)

CCM : chromatographie sur couche mince

CM : cross metathesis (métathèse croisée)

CMC : carboxyméthylcellulose

CPG : chromatographie en phase gazeuse

DCC : dicyclohexylcarbodiimide

DCU : dicyclohexylurée

DMA : N,N-diméthylacétamide

DMAP : N,N-diméthyl-4-aminopyridine

DMF : diméthylformamide

DMI : diméthylimidazolidinone

DMSO : diméthylsulfoxyde

DP : degré de polymérisation

DS : degré de substitution

DS_T : degré de substitution total

DS_U : degré de substitution en undécénoate

E : module d'élasticité ou module d'Young

FID : flame ionization detector (détecteur par ionisation de flamme)

Fmoc : 9-fluorénylméthoxycarbonyle

HDA : hexadécylamine

HEC : hydroxyéthylcellulose
HMQC : heteronuclear multiple quantum correlation (spectroscopie de corrélation proton-carbone)
HPC : hydroxypropylcellulose
HPLC : high pressure liquid chromatography (chromatographie liquide à haute pression)
IR : infra rouge
MALDI : matrix assisted laser desorption ionization (ionisation par désorption laser assisté par matrice)
MO : micro-ondes
NMP : N-méthylpyrrolidinone
PE : polyéthylène
PP : pyrrolidinopyridine
RCM : ring closing metathesis (métathèse par fermeture de cycle)
 R_H : rendement d'hydrogénation
 R_{mass} : rendement massique
RMN : résonance magnétique nucléaire
 R_{mol} : rendement molaire
ROM : ring opening metathesis (métathèse par ouverture de cycle)
ROMP : ring opening metathesis polymerization (polymérisation métathétique par ouverture de cycle)
T : taux de réticulation
 T_d : température de dégradation
TEA : triéthylamine
 $T_{éb}$: température d'ébullition
TEMPO : 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidine oxoammonium (sel d'oxoammonium 2,2,6,6-tetraméthyl-1-pipéridine)
 T_g : glass transition temperature (température de transition vitreuse)
TsCl : chlorure d'acide *paratoluènesulfonique*
UV : ultra violet

Liste des figures

N°	Titre	Page
1	Comparaison des compositions chimiques des bois dur et tendre.	5
2	Exemples d'extractibles majoritaires des bois tendres.	6
3	Unités de base des tannins hydrolysables (Châtaignier).	7
4	Unité de base des tannins condensés.	8
5	Représentation de l'unité C-9 caractéristique des lignines.	9
6	Unités phénylpropanes précurseurs des lignines.	9
7	Types de liaisons les plus rencontrées dans les lignines.	10
8	Structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre.	12
9	Méthode de Montiès pour l'extraction des lignines du bois.	12
10	Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques.	14
11	Structure d'un rhamnogalacturonane de bois tendre.	14
12	Principaux glucides constituant les hémicelluloses.	15
13	Représentation schématique d'un glucuronoxylane et d'un glucomannane présents dans les bois durs.	16
14	Représentation de la chaîne de cellulose.	18
15	Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires.	19
16	Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.	19
17	Interconversions entre les différentes formes de cellulose.	20
18	Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle.	21
19	Différence d'orientation des chaînes de celluloses I et II par projection dans le plan bc.	22
20	Projection des chaînes des celluloses I et II dans le plan ab.	22
21	Position des liaisons hydrogène dans la cellulose I (a) et dans la cellulose II (b).	23
22	Représentation schématique de la paroi des cellules du bois.	24
23	Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques par Sun et coll.	25
24	Schéma simplifié du dispositif d'extraction à la vapeur (« vapocraquage »).	26
25	Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.	27

N°	Titre	Page
26	Schéma représentant le complexe [Li-DMA] ⁺ Cl ⁻ /cellulose.	30
27	Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO.	31
28	Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du <i>periodate</i> de sodium.	32
29	Oxydation de cellulose par le nitrate d'ammonium cérique.	33
30	Représentation de la 2,3-dicéto-6-O-méthylcellulose.	33
31	Exemples de désoxyhalogénéation de cellulose (DS : degré de substitution).	34
32	Méthode d'obtention d'aminocellulose.	35
33	Hydrophobation de CMC selon Charpentier et coll.	36
34	Voie de synthèse d'éthers cellulosiques hydrosolubles contenant de longues chaînes hydrocarbonées.	36
35	Synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles selon Heinze et coll.	37
36	Tensioactifs cellulosiques synthétisés par Talába et coll.	37
37	Silylation de cellulose selon Liu et coll.	38
38	Structure hypothétique du polymère après auto condensation.	38
39	Régiosélectivité de la silylation de cellulose en fonction du milieu réactionnel.	39
40	Synthèse de carbamates de cellulose selon Williamson et coll.	40
41	Schéma général de la réaction d'estérification.	40
42	Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.	41
43	Acylation de cellulose selon Samaranayake et Glasser.	42
44	Acylation de cellulose en présence du couple R'SO ₂ Cl/Pyridine.	42
45	Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia.	43
46	Synthèse d'esters mixtes de cellulose en milieu acide selon Vaca-Garcia et coll.	44
47	Schéma réactionnel de l'acylation de cellulose par la procédure chlorure d'acide/pyridine.	45
48	Obtention d'esters de cellulose par transestérification selon Heinze et coll.	45
49	Influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement de molécules polaires.	50
50	Répartition de la température au sein d'un milieu réactionnel selon le mode d'activation.	51

N°	Titre	Page
51	Stabilisation relative des états de transition polaires par rapport à l'état initial pour un mécanisme polaire.	53
52	Différence d'effet micro-ondes selon l'énergie d'activation.	53
53	Principe d'un réacteur micro-ondes multimode.	54
54	Représentation d'un réacteur micro-ondes monomode.	55
55	Acétylation sélective de l'ester méthylique de l'acide cholanique par activation micro-ondes.	55
56	Acylation d'alcools par micro-ondes selon Hirose et coll.	56
57	Glycosylation par micro-ondes selon Loupy et coll.	56
58	Stratégie de synthèse adoptée pour l'obtention de films plastiques d'esters de cellulose.	57
59	Description des deux voies d'obtention de cellulose de châtaignier suivies dans ce travail.	58
60	Déroulement de la réaction d'acylation de cellulose par le chlorure d'acide laurique, en présence de DMAP, par irradiation micro-ondes.	61
61	Film plastique de cellulose obtenu en présence de DMAP.	63
62	Évolution des caractéristiques des réactions d'acylation de cellulose en présence de différentes quantités de DMAP.	64
63	Dégradation de la chaîne cellulosique par action de l'acide chlorhydrique.	65
64	Photographie d'un ester de cellulose synthétisé sans DMAP.	66
65	Évolution des caractéristiques des réactions d'acylation de cellulose en présence de différentes bases.	67
66	Film plastique obtenu après acylation de cellulose microcristalline en présence de carbonate de calcium.	69
67	Schéma de la modification de cellulose de châtaignier.	71
68	Évolution du degré de substitution (a) et des rendements massiques et molaires (b) en fonction du nombre d'équivalents de chlorure d'acide utilisés lors de la réaction, en présence d'un équivalent de DMAP.	72
69	Évolution du degré de substitution (a) et des rendements massiques (b) et molaires (c) en fonction du nombre d'équivalents de DMAP utilisés lors de la réaction.	73

N°	Titre	Page
70	Résultats obtenus pour l'acylation de cellulose de châtaignier en présence ou non de DMAP.	74
71	Évolution des caractéristiques des réactions d'acylation de cellulose en présence de différentes bases.	75
72	Film plastique de cellulose de châtaignier de DS = 2,2 synthétisé en présence de carbonate de calcium.	76
73	Influence du traitement de purification sur l'évolution du DS (a), des rendements massiques (b) et molaires (c) de la réaction d'acylation de cellulose.	78
74	Spectres infra-rouge de cellulose microcristalline (a) et d'esters de cellulose de DS 1,5 (b), 1,9 (c) et 2,5 (d) en phase solide.	79
75	Comparaison des courbes obtenues par analyse thermique différentielle d'esters de cellulose microcristalline de DS = 2,2 synthétisés avec ou sans bases.	81
76	Comparaison des courbes obtenues par analyse thermique différentielle d'esters de cellulose de châtaignier de DS = 2,2 synthétisés avec ou sans bases.	82
77	Courbes obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique d'esters de cellulose microcristalline de DS = 2,2 obtenus avec ou sans base.	83
78	Schématisation de l'étirement d'un échantillon de longueur l et de section S.	84
79	Représentation des courbes Force/Allongement (a) et Contrainte/Déformation (b) obtenues lors de tests en traction des échantillons de films plastiques celluloses.	85
80	Représentation schématique du phénomène de striction obtenu lors de l'étirage d'un échantillon polymérique.	86
81	Évolution de la forme d'une éprouvette plastique au cours d'un étirement.	86
82	Schématisation de la réticulation de chaînes polymériques.	92
83	Réticulation de cellulose par métathèse des alcènes.	94
84	Schéma général de la réaction de métathèse.	95
85	Les différentes possibilités de métathèse des alcènes.	95
86	« Domino metathesis » appliquée à un dérivé du norbornène.	96
87	Quelques catalyseurs au tungstène.	98
88	Représentation des catalyseurs A et B.	99
89	Synthèse du catalyseur de Grubbs C.	99
90	Formation de chélates pouvant favoriser ou inhiber la métathèse.	100

N°	Titre	Page
91	Addition de type Karasch avec un système métathétique.	100
92	Catalyseurs à base de ruthénium les plus rencontrés dans la littérature.	101
93	Exemple de catalyseurs supportés (a) par Dowden et Savović (b) par Nieczypor et coll.	102
94	Mécanisme de la réaction de métathèse des alcènes proposé par Chauvin.	104
95	Dérivés du catalyseur A.	105
96	Mécanisme de la métathèse : dissociation ou non d'un groupe phosphine.	105
97	Mécanisme de la réaction de métathèse des oléfines terminales.	107
98	Positionnement relatif des oléfines Z et E par rapport au ruthénium.	108
99	Décomposition des catalyseurs au ruthénium.	108
100	Possibilités d'évolution de l'intermédiaire à 14 électrons généré par la perte d'une phosphine.	110
101	Schéma général de la réaction de métathèse croisée mettant en jeu des glucides.	111
102	Synthèse d'un hexasaccharide allylglycine par métathèse des alcènes.	113
103	Schéma général de l'homodimérisation par métathèse.	113
104	Dimère cyclique de α -cyclodextrine par successions de greffages de chaînes insaturées, de métathèses et d'hydrogénations.	114
105	Compétition entre RCM et ADMet lors de la métathèse d'un composé glucidique possédant deux doubles liaisons.	115
106	Synthèse de polyesters par métathèse d'acides gras insaturés selon Warwel et coll.	116
107	Représentation du copolymère divinyltetraéthoxydisiloxane/1,9-décadiène obtenu par métathèse.	116
108	Polymérisation par contact – Obtention de réticulation entre deux surfaces distinctes.	117
109	Représentation d'un poly(γ -alkyl-L-glutamate) réticulé obtenu par métathèse des alcènes.	117
110	Schéma réactionnel suivi au cours de la réticulation de cellulose par métathèse.	118
111	Evolution du degré de substitution d'esters undécyléniques de cellulose en fonction du temps d'irradiation micro-ondes (conditions : chlorure d'acide ω -undécylénique 6 éq., DMAP 1 éq.).	120
112	Saponification d'esters réticulés de cellulose microcristalline.	121

N°	Titre	Page
113	Transestérification d'esters réticulés de cellulose microcristalline.	121
114	Film plastique de cellulose réticulée par métathèse (DS = 2,8 ; T = 30%).	124
115	Étude de la réaction de métathèse pour des esters de cellulose de DS égaux à 1,7 (a), 1,9 (b) et 2,0 (c).	125
116	Attribution des signaux du spectre RMN du diacide eicosènedioïque.	127
117	Positions relatives des atomes d'hydrogène en α de la double liaison dans le cas des isomères Z et E.	128
118	Agrandissement du spectre de corrélation HMQC du diacide relatif aux signaux des atomes de carbone et d'hydrogène en position 9.	128
119	Photographie d'un gel de cellulose réticulée après casting.	129
120	Schéma réactionnel suivi pour de la réticulation d'esters mixtes de cellulose.	130
121	Évolution du taux de réticulation d'un ester mixte de $DS_T = 2$ et de $DS_U = 1$ en fonction du pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs utilisé.	133
122	Évolution du taux de réticulation d'un ester mixte de $DS_T = 2,5$ et de $DS_U = 1,25$ en fonction du pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs utilisé.	134
123	Spectre infrarouge d'un ester undécylénique de cellulose et du produit réticulé à 50% correspondant.	136
124	Schéma réactionnel utilisé pour la réticulation de cellulose suivie d'hydrogénation.	139
125	Espèces réactives et déroulement de l'oxydo-polymérisation de l'huile de lin.	148
126	Polymérisation thermique de l'huile de lin.	148
127	Schématisation de deux méthodes de chloration d'acides carboxyliques.	150
128	Ester linique de cellulose microcristalline.	151
129	Mécanisme réactionnel de la chloration des acides de l'huile de lin par le trichlorure de phosphore.	155
130	Comparaison des spectres infra-rouge de cellulose microcristalline, d'un ester laurique de cellulose et d'un ester mixte linique-laurique de cellulose.	160

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
1	Liaisons lignines-hémicelluloses les plus fréquemment rencontrées dans le bois.	10
2	Groupes fonctionnels présents dans les lignines natives (pour 100 unités C-9).	11
3	Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.	18
4	Méthodes d'acylation de cellulose par des chlorures d'acides récemment mises au point.	45
5	Caractéristiques thermiques d'esters de cellulose.	48
6	Résultats obtenus lors de l'acylation de cellulose (2 g/100 ml) en présence de DMAP, au bout d'une minute d'irradiation micro-ondes.	62
7	Comparaison des caractéristiques des réactions d'acylation des deux types de cellulose de châtaignier.	70
8	Propriétés mécaniques de quelques matériaux plastiques commerciaux.	87
9	Propriétés mécaniques de quelques films plastiques cellulosiques de DS = 2,2.	87
10	Comparaison des différentes méthodes de purification (les quantités de catalyseur de départ sont identiques).	103
11	Quelques exemples de métathèse croisée appliquée en synthèse de dérivés glucidiques.	112
12	Quelques exemples « d'homodimérisations » réalisées en présence du catalyseur C.	114
13	Acylation de cellulose microcristalline par le chlorure d'acide ω -undécylénique en présence d'1 éq. de DMAP, par activation dans un four micro-ondes domestique.	119
14	Essais de reproductibilité de la métathèse appliquée à des undécénoates de cellulose.	122
15	Résultats des réactions de réticulation par métathèse d'esters ω -undécylénique de cellulose microcristalline de DS 1,4, 2,5 et 2,8.	123
16	Synthèse d'esters mixtes laurique/ ω -undécylénique de cellulose microcristalline par activation dans un four micro-ondes domestique, en présence d'1 éq. de DMAP.	131

N°	Titre	Page
17	Réticulation d'esters mixtes de cellulose microcristalline.	132
18	Comparaison des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles pour des esters de DS total de 2,5 et de DS undécylénique 1,25.	135
19	Propriétés mécaniques de films plastiques d'un ester simple de cellulose (DS = 2,2, T = 0%) et des produits réticulés correspondants (T = 13,5%, 40% et 50%) obtenus lors de tests en traction.	137
20	Propriétés mécaniques de films plastiques d'esters mixtes de cellulose et des produits réticulés correspondants obtenus lors de tests en traction.	138
21	Résultats obtenus pour l'acylation de cellulose dans un réacteur micro-ondes Milestone Ethos 1600®.	140
22	Premiers résultats obtenus par métathèse d'esters mixtes de cellulose suivie de leur hydrogénation.	140
23	Résultats obtenus lors de la seconde série d'expériences de métathèse/hydrogénation.	142
24	Composition chimique de l'huile de lin.	147
25	Composition du chlorure de lin en chlorure d'acide gras.	150
26	Premiers résultats obtenus pour l'acylation de cellulose par le mélange de chlorure d'acides laurique et de lin par chauffage classique.	152
27	Composition en acides gras de l'huile de lin présents dans les esters de cellulose précédemment synthétisés.	154
28	Composition en chlorure d'acide gras du chlorure de lin obtenu en présence de 4-méthoxyphénol.	156
29	Composition en chaînes grasses d'un ester linique obtenu par acylation de cellulose par le chlorure de lin, en présence de 4- méthoxyphénol.	157
30	Résultats obtenus pour l'acylation de cellulose par le mélange de chlorures d'acides laurique et de lin par irradiation micro-ondes.	157
31	Composition en acides gras de l'huile de lin présents dans les esters de cellulose synthétisés en présence de méthoxyphénol.	158
32	Propriétés mécaniques de films plastiques d'esters mixtes de cellulose lin-laurique synthétisés en présence ou non d'un inhibiteur de radicaux.	161
33	Réactifs utilisés au cours de ce travail.	167

Introduction générale

Trouver une solution de remplacement aux matériaux plastiques d'origine pétrochimique est un axe de recherche très exploité car il présente un enjeu économique important et une perspective écologique cruciale. En effet, les ressources fossiles sont utilisées pour l'élaboration de 5 à 6 millions de tonnes de plastiques par an (ce qui représente environ 8% du pétrole extrait) et risquent, dans moins d'un siècle, d'être épuisées. Cette raréfaction créera une forte augmentation de leur coût et un manque en matériaux plastiques. De plus, ces matériaux ne sont recyclés qu'aux alentours de 40%, principalement comme combustible. Elles ne sont pas biodégradables et constituent un des déchets industriels et ménagers les plus importants.

Une voie possible de substitution des plastiques pétrochimiques peut être la modification chimique de polysaccharides. Ces composés sont présents en grandes quantités chez les végétaux, notamment dans le bois, et représentent de ce fait une matière première abondante et renouvelable. Ils permettraient, de par leur origine, d'obtenir des matières plastiques biodégradables, éliminant le problème de leur recyclage. L'obtention de ces agromatériaux peut aussi être la solution d'un autre problème, qui est la valorisation de coproduits forestiers. En effet, ces derniers peuvent représenter de 35 à 55% de la production de la filière bois (dont, en moyenne, 10,5% de sciures) et leur valorisation ne se fait qu'à hauteur de 60%.

Nous nous sommes proposés dans le présent travail de réaliser la synthèse de films plastiques potentiellement biodégradables par modification chimique de la cellulose, polysaccharide le plus abondant chez les végétaux. Nous avons dans un premier temps, optimisé la synthèse de films plastiques par acylation de cellulose microcristalline (modèle), par le chlorure d'acide laurique en phase homogène, sous irradiation micro-ondes. Cette voie de synthèse a ensuite été appliquée à de la cellulose extraite de sciures de châtaignier, coproduit de l'industrie forestière très abondant dans certaines régions.

Dans une deuxième partie, nous avons effectué la réticulation d'esters insaturés de cellulose microcristalline par la réaction de métathèse des alcènes, dans le but d'améliorer les caractéristiques de nos films plastiques.

La dernière partie de ce travail a concerné la réticulation de la cellulose microcristalline par estérification-polymérisation d'acides gras extraits de l'huile de lin, produit ayant des caractéristiques chimiques très intéressantes pour ces réactions.

Première partie :
Nouvelle méthode
d'obtention d'esters
de cellulose.

I. Le bois – Composition et modification de sa composante cellulosique

Nous nous proposons dans cette partie de passer en revue les différents composants du bois avec une référence particulière à sa composante cellulosique et à ses modifications.

I.1. Composition chimique de la paroi des cellules du bois

Le bois, d'une manière générale, peut être divisé en deux grandes familles, les bois durs ("hardwood") et les bois tendres ("softwood"), différenciés par les types de cellules dont ils sont formés. Ces différences entraînent une variation de leur composition chimique selon la catégorie du bois étudié. Dans les deux cas, les cellules sont hétérogènes chimiquement parlant et sont élaborées à partir d'une matrice polymérique formée de polysaccharides (principalement de la cellulose et des hémicelluloses) et de lignines. Ces macromolécules ne sont pas distribuées uniformément dans la paroi des cellules du bois et leur concentration relative varie selon la position des cellules dans l'arbre. Les constituants non structuraux (les extractibles, par exemple), qui représentent une fraction mineure, sont composés majoritairement de substances de bas poids moléculaire et sont présents à l'extérieur des parois cellulaires.¹ La figure 1 indique les différences de composition chimique entre les bois durs et les bois tendres.²

¹ S Saka, *Wood and cellulosic chemistry Second Ed*, DNS Hon, N Shiraishi, chap 2 Chemical composition and distribution, 2000, pp51-81.

² R Alén, *Papermaking science and technology*, chap1 Structure and chemical composition of wood, 2000, 3, pp11-57.

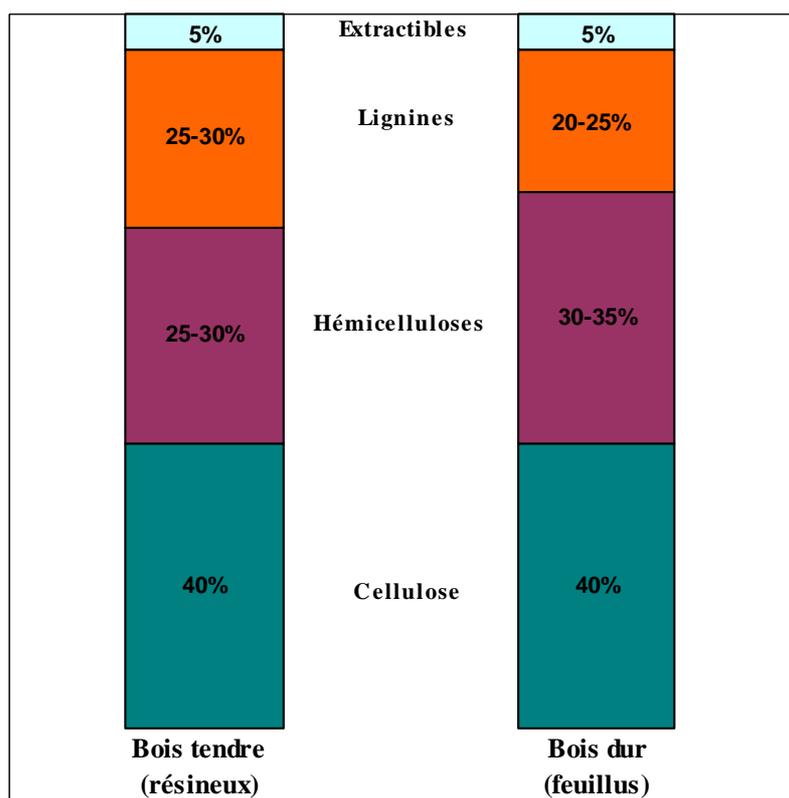


Figure 1 : Comparaison des compositions chimiques des bois dur et tendre.²

Dans les deux cas, le pourcentage massique de cellulose est du même ordre de grandeur, mais les bois tendres contiennent moins d'hémicelluloses et plus de lignines que les bois durs. De ce fait l'holocellulose, partie polysaccharidique des cellules végétales constituée de la cellulose et des hémicelluloses, tient une part plus importante dans la composition des bois durs que dans celle des bois tendres.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux structures et caractéristiques de chaque famille de constituants du bois.

I.1.1. Les substances non saccharidiques du bois

I.1.1.1. Les composés extracellulaires

I.1.1.1.1. Les extractibles simples

Par définition, les extractibles sont des composés solubles dans des solvants organiques (éther de pétrole, méthanol, acétone, dichlorométhane...) ou dans l'eau. Ce terme

d'« extractibles » peut englober les constituants du bois autres que la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ils comprennent un très large éventail de substances chimiques (plusieurs milliers de composés), la plupart ayant des masses moléculaires faibles. Ces substances peuvent être lipophiles ou hydrophiles et sont considérées comme des composants non structuraux du bois qui représentent environ 2 à 8% de la matière sèche. Les extractibles peuvent être isolés de deux manières - l'extraction au Soxhlet et l'extraction au Soxtec (immersion de l'échantillon dans un solvant en ébullition). Le terme « résine » est souvent utilisé pour englober tous les extractibles lipophiles (exceptions faites des substances phénoliques) pouvant être extraits par des solvants organiques non polaires. De manière générale, les composants majeurs des résines des bois résineux sont des acides gras ou leurs esters glycériques, et des terpènes (figure 2).³

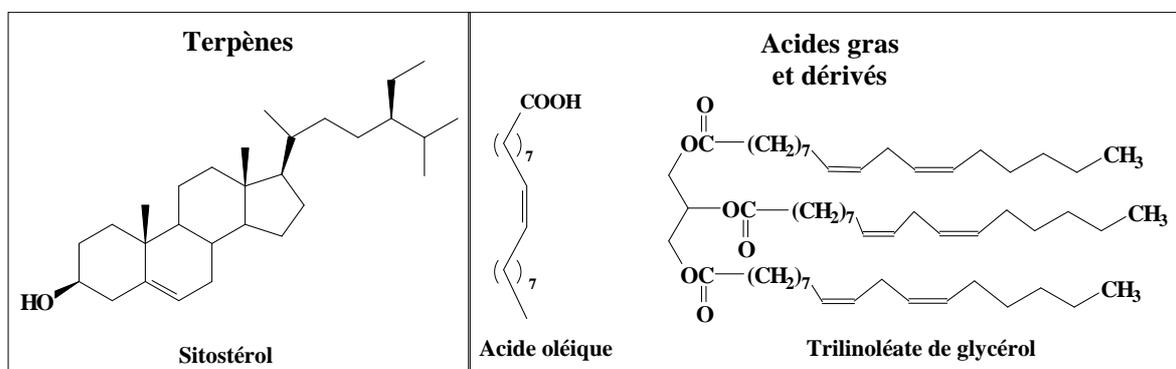


Figure 2 : Exemples d'extractibles majoritaires des bois tendres.

I.1.1.1.2. Les tannins

Souvent classés dans les extractibles, les tannins sont des oligomères de poids moléculaire variant de 1000 à 4000 selon la source végétale. A l'origine, ces composés colorés étaient utilisés dans l'industrie du tannage du cuir. Ils représentent environ 2 à 5 % de la masse du bois. Ils peuvent être divisés en deux grands groupes : les tannins hydrolysables et les tannins condensés.⁴

- Les tannins hydrolysables sont un mélange de composés phénoliques simples, comme l'acide ellagique, et d'esters de glucides, principalement d'acides gallique et digallique (figure 3). Ces esters portent le nom de gallotannins et ont été utilisés comme substrats dans la fabrication de résines phénol-formaldéhyde.

³ A Gandini ; MN Belgacem, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J Salamone, CRC Press Inc., Boca Rota, 1996, **11**, 8518.

⁴ GW McGraw ; TG Rials ; JP Steynberg ; RW Hemingway, *Plant Polyphenols*, RW Hemingway, PE Laks, Plenum Press, New York, 1992.

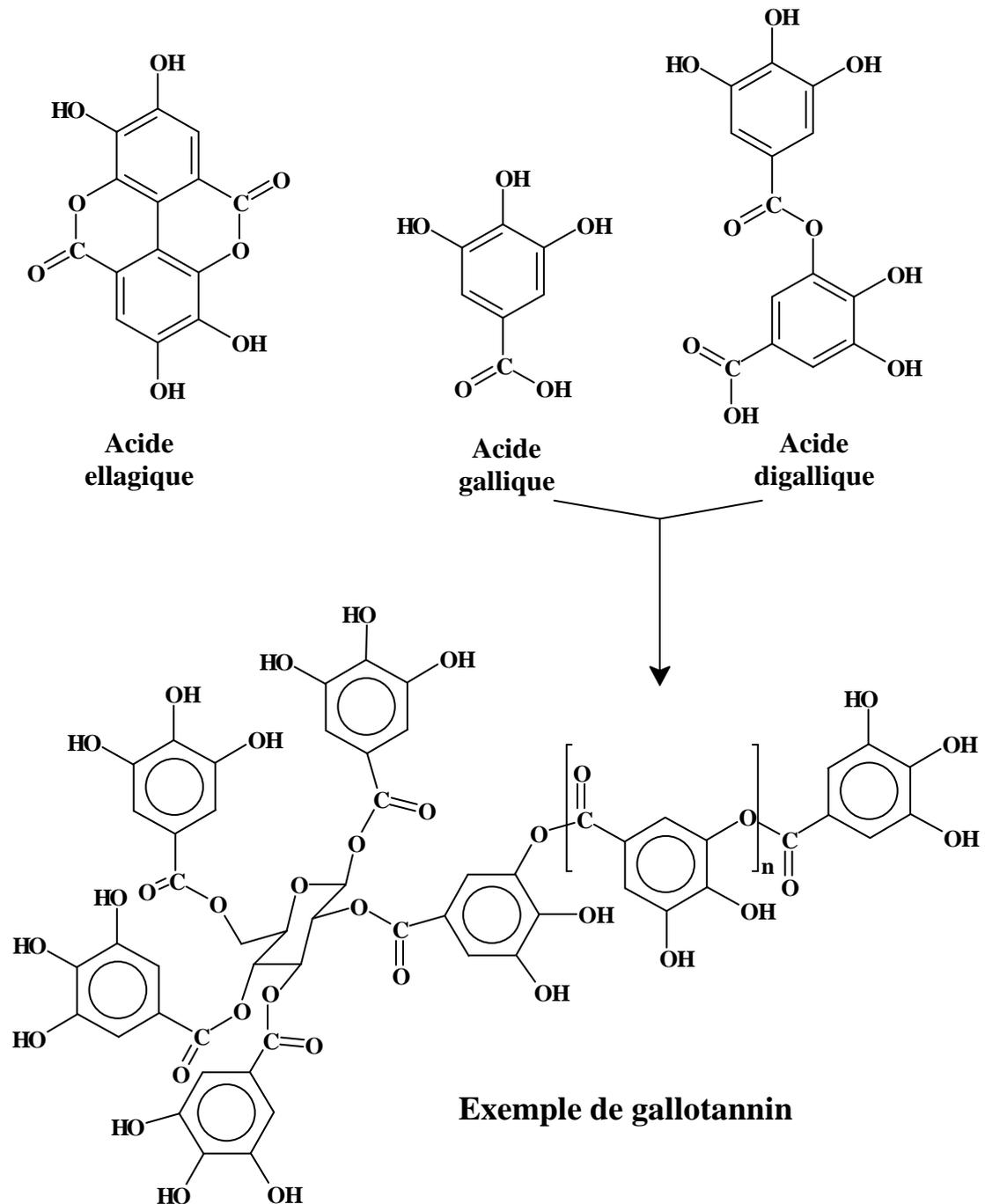


Figure 3 : Unités de base des tannins hydrolysables du Châtaignier.³

- Les tannins condensés sont constitués d'un monomère appelé flavonoïde pouvant être répété de 2 à 30 fois selon leur origine (figure 4). Ces tannins portent aussi le nom de tannins catéchiques.

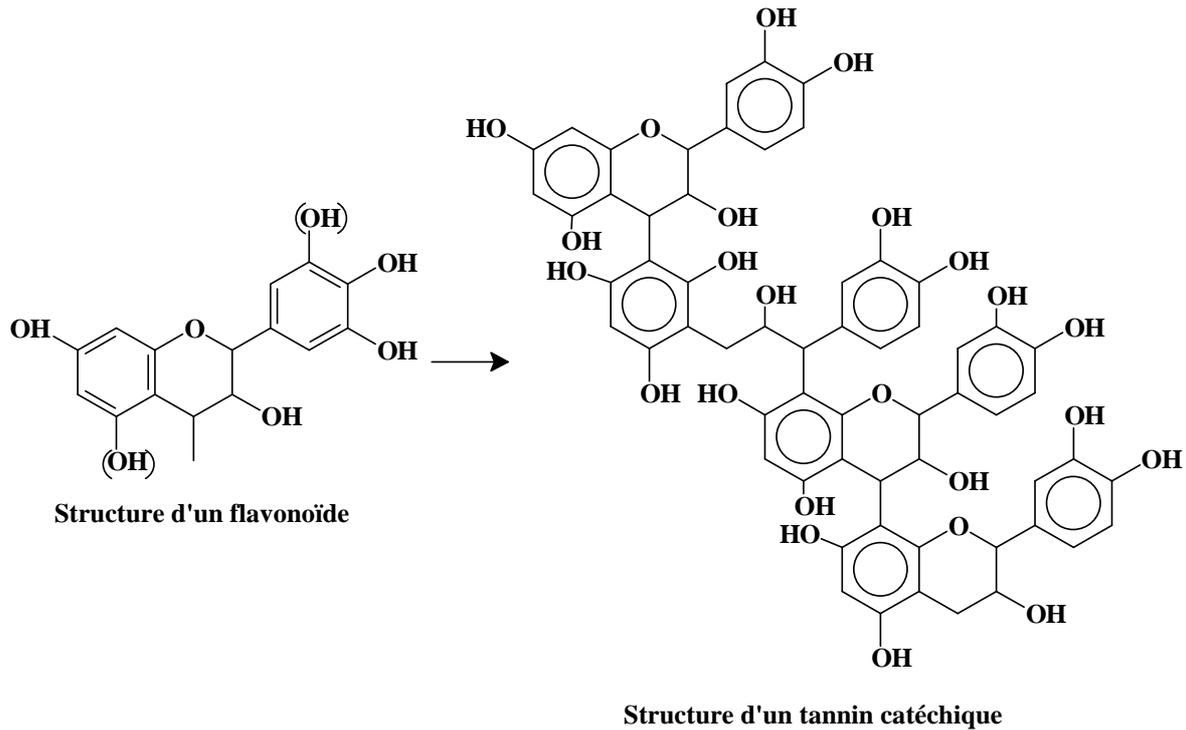


Figure 4 : Unité de base des tannins condensés.³

Ils sont souvent utilisés sur le plan industriel pour la préparation d'adhésifs.

I.1.1.2. Les lignines

Les lignines sont des polymères pariétaux qui représentent le deuxième constituant le plus abondant dans le bois. Dans leur état natif (non modifié ou non déstructuré), on parle de protolignines. Elles consistent en l'assemblage d'unités phénylpropanes possédant un atome d'oxygène (groupements hydroxyles ou éthers) en position *para* et zéro à deux substituants en position *ortho* de cet oxygène. La figure 5 représente ces différentes unités, qualifiées d'unités C-9.⁵ Les positions 3 et 5 peuvent être *O*- ou *C*-substituées.

⁵ G Brunow ; K Limdquist ; G Gellerstedt, *Analytical methods in wood chemistry, Pulping and papermaking*, E. Sjöström ; R Alèn, Springer Series in Wood Sciences, chap 4 Lignin, pp77-124.

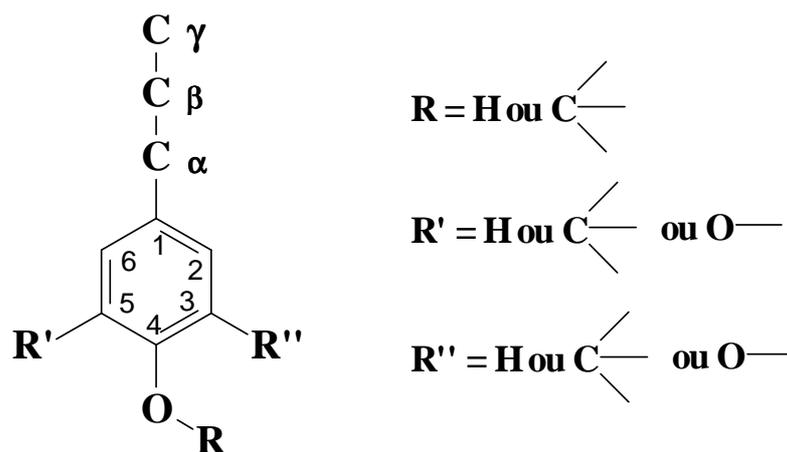


Figure 5 : Représentation de l'unité C-9 caractéristique des lignines.

Ces différents éléments structuraux détectés dans les protolignines proviennent, d'après des tests *in-vitro*, de l'oxydation des alcools *p*-hydroxycinnamiques (figure 6), à savoir les alcools *p*-coumaryliques, coniféryliques et sinapyliques.⁵

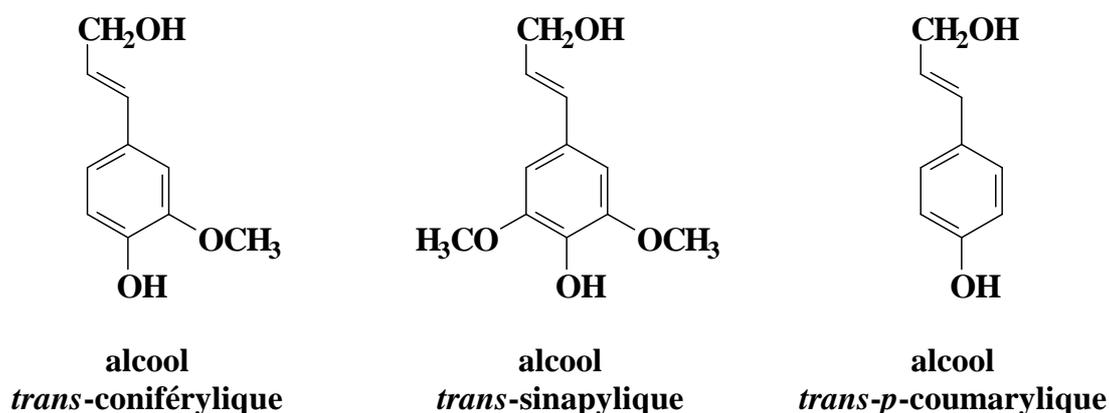


Figure 6 : Unités phénylpropanes précurseurs des lignines.

La structure des lignines est très complexe à cause de la présence de nombreux types de liaisons entre les diverses unités C-9. Les plus rencontrées sont répertoriées sur la figure 7. Contrairement à d'autres polymères végétaux, tels que la cellulose ou le caoutchouc naturel, pour lesquels une formule structurale générale existe, la structure des lignines ne peut pas être définie de manière claire par la répétition d'unités caractéristiques car elles sont liées entre elles de façon désordonnée.

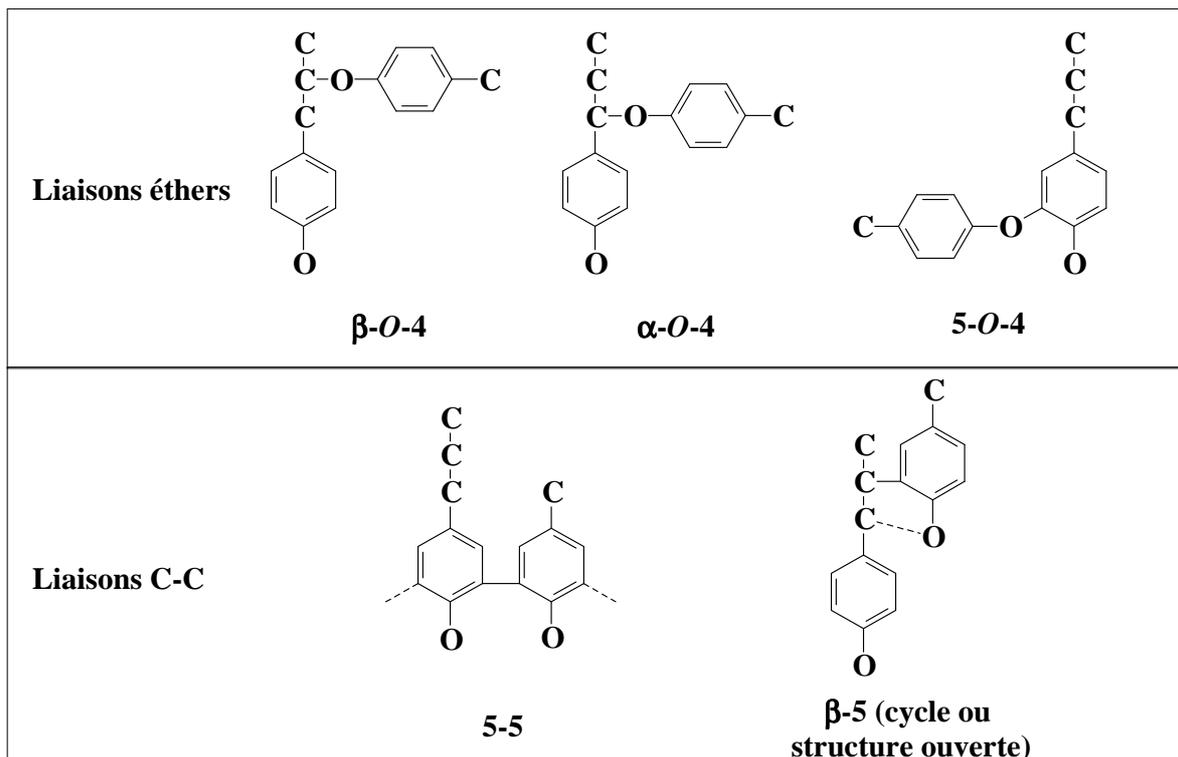


Figure 7 : Types de liaisons les plus rencontrées dans les lignines.⁵

De plus, les protolignines sont liées de façon covalente aux différents polysaccharides de structure des cellules du bois,⁶ ce qui rend difficile leur isolation quantitative sous leur forme inchangée. Les types de liaisons lignines-polysaccharides les plus fréquemment rencontrés sont répertoriés dans le tableau 1.²

Tableau 1 : Liaisons lignines-hémicelluloses les plus fréquemment rencontrées dans le bois.²

Éthers benzyliques	Esters benzyliques	Phénylglycosides
Bois tendres	Bois durs et tendres	

⁶ M Lawoko ; G Henriksson ; G Gellerstedt, *Holzforschung*, 2003, **57**, 69-74.

Les considérations précédentes montrent qu'il est difficile de déterminer précisément leur structure et donc de les définir chimiquement.

Pour effectuer l'analyse structurale des lignines, il existe différentes méthodes de dégradation qui permettent la production de synthons significatifs de la structure des protolignines. Les quatre plus importantes sont :⁴

- L'acidolyse ; elle permet la dégradation par hydrolyse acide des fonctions éthers (liaisons β -O-4) par action d'acide chlorhydrique ou borohydrique,
- La thioacidolyse ; elle entraîne la rupture des liaisons éthers par solvolysse avec le couple acide de Lewis (BF_3 étherate par exemple) / éthanethiol, souvent en présence de nickel de Raney pour désulfurer,
- L'oxydation par le permanganate ; cette méthode permet l'obtention d'un mélange d'acides carboxyliques par oxydation des chaînes latérales des unités phénylpropanes,
- L'ozonolyse ; le principe de cette méthode est d'oxyder les noyaux aromatiques tout en conservant les chaînes latérales intactes.

Cependant, il est possible d'effectuer des analyses par des techniques spectroscopiques, telles que la RMN du proton et du carbone 13 ou encore par spectroscopie UV-Visible. Ces techniques permettent une analyse quantitative des groupes fonctionnels libres sur les lignines et une analyse des différents types d'éléments structuraux (noyaux aromatiques et chaînes latérales). Les groupements fonctionnels les plus représentés dans les lignines du bois sont répertoriés dans le tableau 2.²

Tableau 2 : Groupes fonctionnels présents dans les lignines natives (pour 100 unités C-9).²

Groupes fonctionnels	Lignines de bois tendres	Lignines de bois durs
Hydroxyles phénoliques	20-30	10-20
Hydroxyles aliphatiques	115-120	110-115
Méthoxyles	90-95	140-160
Carbonyles	20	15

Il faut noter la très grande proportion des fonctions hydroxyles libres, qu'elles soient aliphatiques ou aromatiques.

Sur la figure 8 est représentée une structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre, rendant compte des différents aspects structuraux énoncés précédemment.

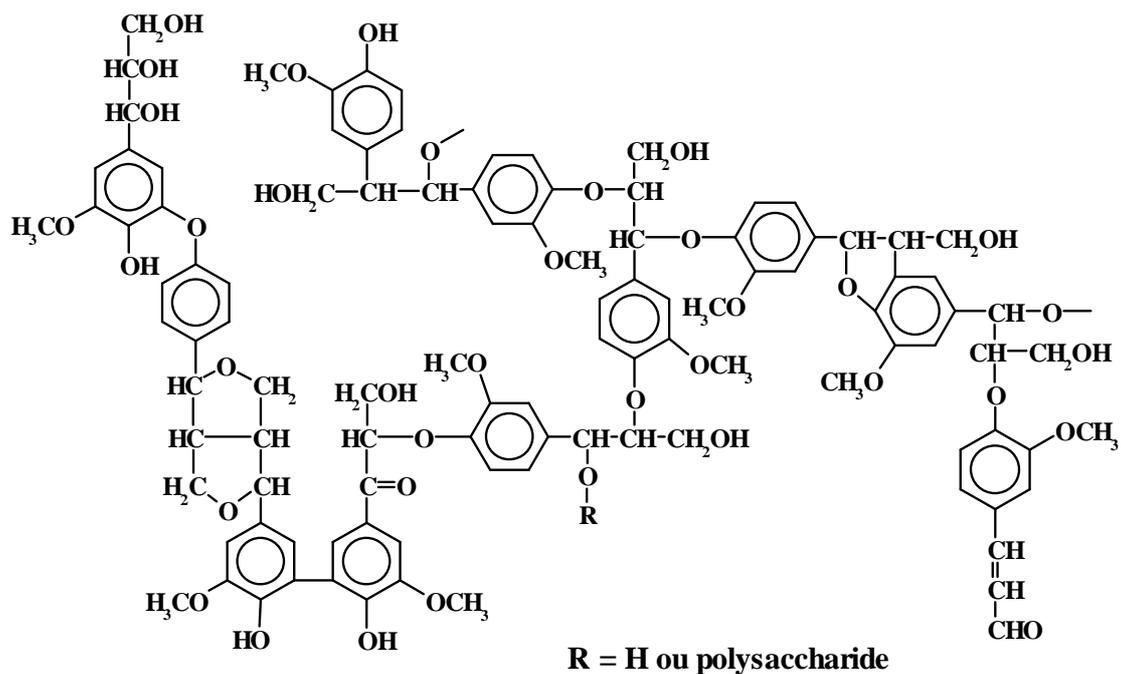


Figure 8 : Structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre.

La méthode d'extraction qui paraît la moins destructrice pour les lignines est la méthode dite de Montiès.⁷ Il s'agit d'une acidolyse par l'acide chlorhydrique dans le dioxane (figure 9).

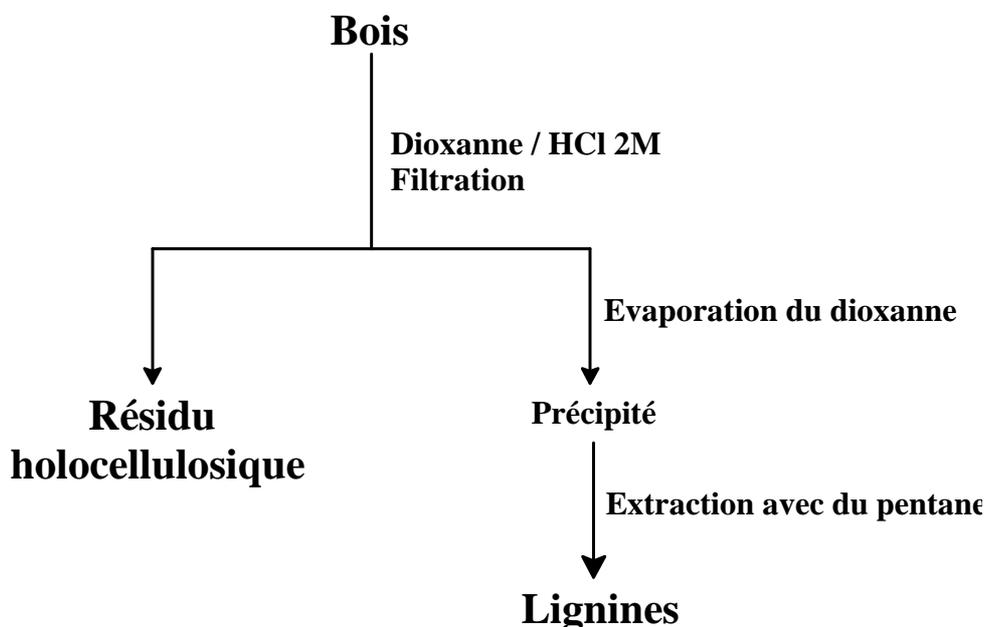


Figure 9 : Méthode de Montiès pour l'extraction des lignines du bois.⁷

⁷ E Chanliaud, « Extraction, caractérisation et propriétés fonctionnelles des hétéroxylanes de son de maïs », Thèse de doctorat n° 1995EIAA0043, ENSIA, Université Paris XI, Université Paris VII, 1995, pp129.

Lorsqu'elles sont extraites par le bisulfite en milieu acide, les lignines conduisent à des composés nommés lignosulfonates, utilisés à l'échelle industrielle comme plastifiants ou complexants par exemple. De manière générale, les lignines sont aussi utilisées comme additifs dans des matériaux adhésifs.

I.1.2. Les substances saccharidiques

I.1.2.1. Les pectines

Les substances pectiques sont présentes dans des proportions variées dans la plupart des végétaux supérieurs (environ 1% dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire. Elles contribuent à la cohésion des tissus végétaux. Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement d'unités d'acide α -D-galacturonique liées entre elles par des liaisons $\alpha(1-4)$, interrompu par la présence d'unités L-rhamnopyranose. Les fonctions acides des unités galacturoniques peuvent être estérifiées ou non par du méthanol. Cette estérification joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques des pectines, notamment sur la formation de gels. D'autres glucides sont présents dans les pectines, comme le β -D-galactose, le β -D-glucose, le β -L-arabinose, le β -D-xylose et le α -D-fucose (figure 10).^{8,9}

⁸ B Montiès, *Les polymères végétaux – Polymères pariétaux et alimentaires non azotés*, Gauthier Villars (ed), Paris, 1980.

⁹ BL Ridley ; MA O'Neill ; D Mohnen, *Phytochem.*, 2001, **57**, 929-967.

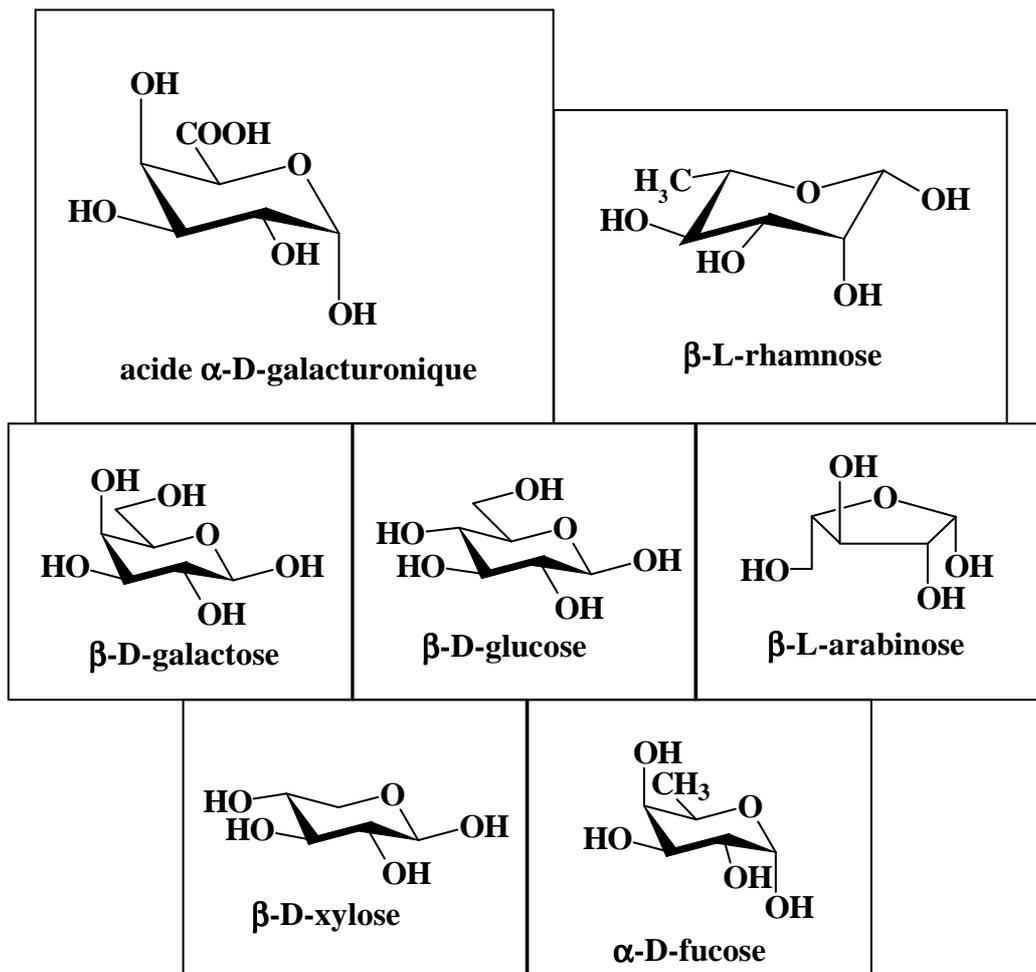


Figure 10 : Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques.

Les chaînes d'un rhamnogalacturonane peuvent être substituées par ces différents glucides ou par leurs oligomères (figure 11).

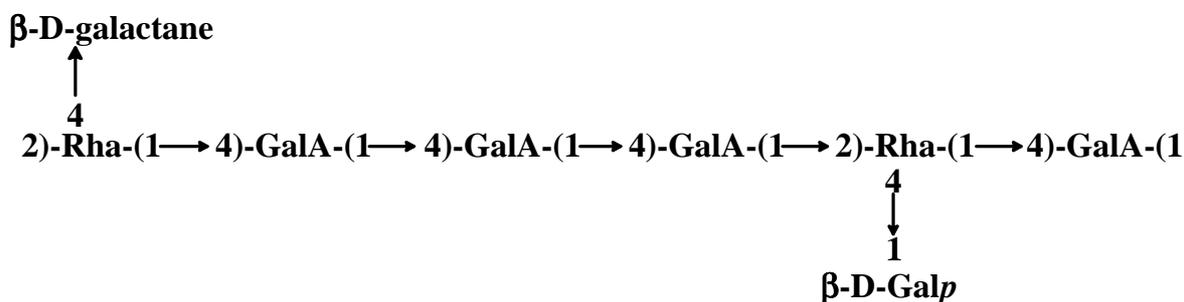


Figure 11 : Structure d'un rhamnogalacturonane de bois tendre.

Les pectines sont généralement obtenues à partir d'échantillons végétaux par extraction à l'eau chaude. Elles sont utilisées comme gélifiants dans l'industrie agroalimentaire.

I.1.2.2. Les hémicelluloses

On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce groupe de composés consiste en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés qui représentent en moyenne de 15 à 30% de la masse sèche du bois. Elles sont extraites de l'holocellulose du bois (résidu obtenu après délignification) par action de solutions alcalines de concentrations croissantes permettant, après précipitation et purification, de séparer les différents types d'hémicelluloses.² Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. La figure 12 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

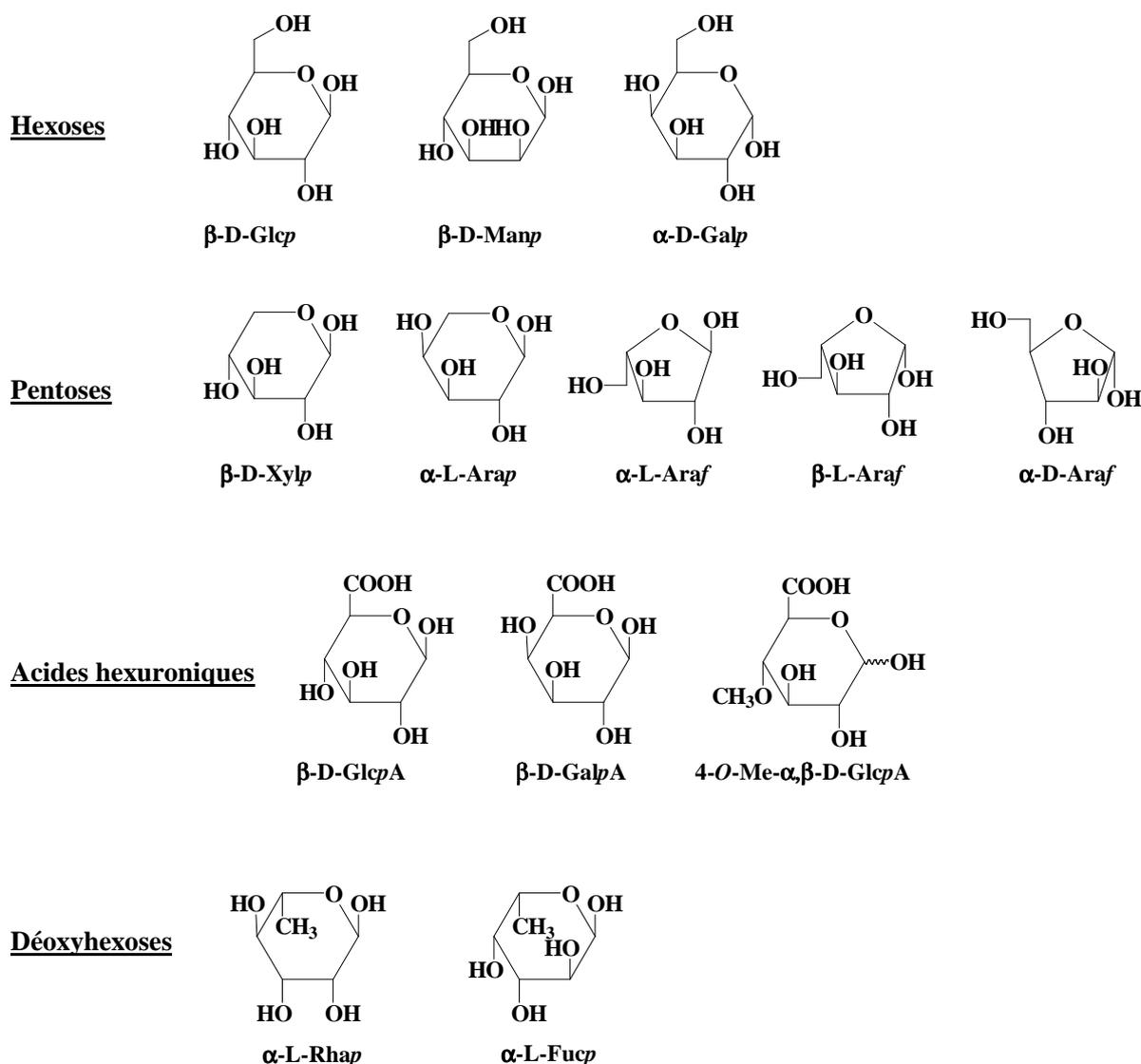


Figure 12 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses.

Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, on trouve les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée de xylose, de mannose et de galactose respectivement. Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités de sucres ou des groupements acétyles, soit entrecoupées par l'incorporation de sucres dans la chaîne linéaire. Deux exemples sont donnés sur la figure 13.²

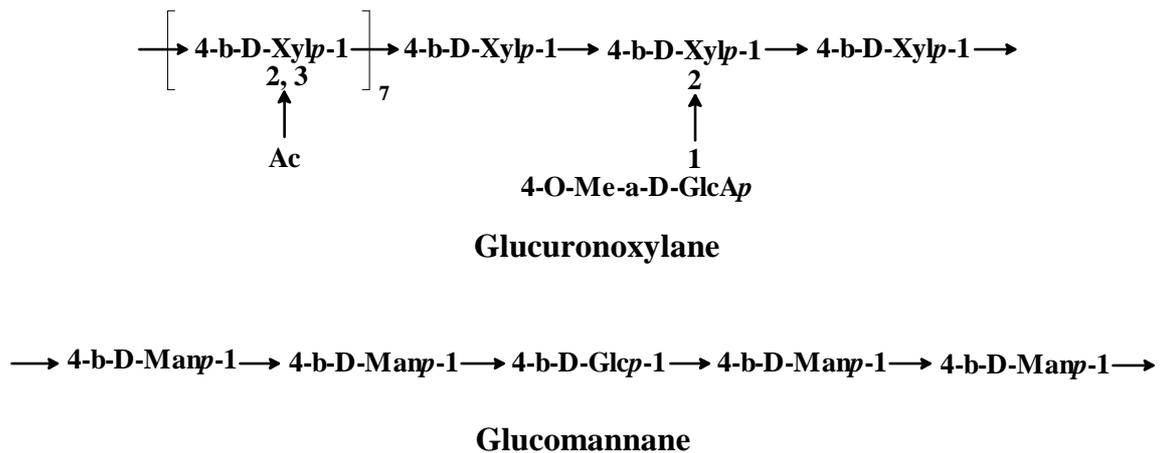


Figure 13 : Représentation schématique d'un glucuronoxylane et d'un glucomannane présents dans les bois durs.²

La nomenclature de ces différentes hémicelluloses est déterminée de la manière suivante :

- Dans le cas d'un polymère linéaire, le suffixe *-ose* du glucide constituant la chaîne est remplacé par le suffixe *-ane* (ex : xylane).
- Dans le cas d'un polymère ramifié, les glucides greffés au squelette de base seront des préfixes alors que les unités glucidiques de la chaîne principale porteront le suffixe *-ane* (ex : glucuronoxylane).
- Dans le cas des polymères « entrecoupés », l'unité glucidique la plus représentée portera le suffixe *-ane* et les autres seront en préfixe (ex : glucomannane).

Ces hétéropolysaccharides sont extraits, comme nous l'avons vu précédemment, par action de solutions alcalines de concentration croissante sur l'holocellulose. Les structures des différentes fractions isolées sont déterminées par des méthodes de caractérisations chimiques. Elles consistent tout d'abord en la détermination de la composition monosaccharidique des échantillons après dégradation de ces polysaccharides par hydrolyse acide ou enzymatique.

L'hydrolysate est ensuite caractérisé par chromatographie en phase gazeuse après dérivation (silylation ou acétylation) ou par HPLC.

Il faut alors déterminer, pour chaque glucide, quelles positions sont substituées. Pour cela, les groupements hydroxyles libres du polysaccharide sont méthylés ou silylés puis le composé ainsi dérivé est hydrolysé afin de libérer les monosaccharides qui auront alors des hydroxyles libres aux positions O-liées du polymère. Enfin, ces monomères méthylés sont analysés généralement par couplage CPG / spectrométrie de masse.

Il est aussi nécessaire de déterminer les séquences de répartition de sous unités. Pour cela, l'hydrolyse chimique ménagée ou l'hydrolyse enzymatique des hémicelluloses génèrent des oligosaccharides qui, après purification par chromatographie d'exclusion stérique, sont analysés par spectrométrie de masse et RMN. On aboutit ainsi à la structure des oligosaccharides répétitifs. Par ces trois analyses, on peut déterminer l'enchaînement des unités glucidiques ainsi que la structure du ou des motifs répétitifs.

Enfin, le degré de polymérisation est calculé par détermination de la masse molaire du polysaccharide - par chromatographie par perméation de gel, spectrométrie de masse MALDI ou par des techniques de diffusion de la lumière.

I.1.2.3. La cellulose

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton. Nous nous proposons d'analyser plus en détails les données bibliographiques dans le paragraphe suivant.

I.2. La cellulose

I.2.1. Généralités et structure

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière et appartient à la famille des β -D-glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D-glucose reliées entre elles par des liaisons de type $\beta(1\rightarrow4)$. L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (figure 14).

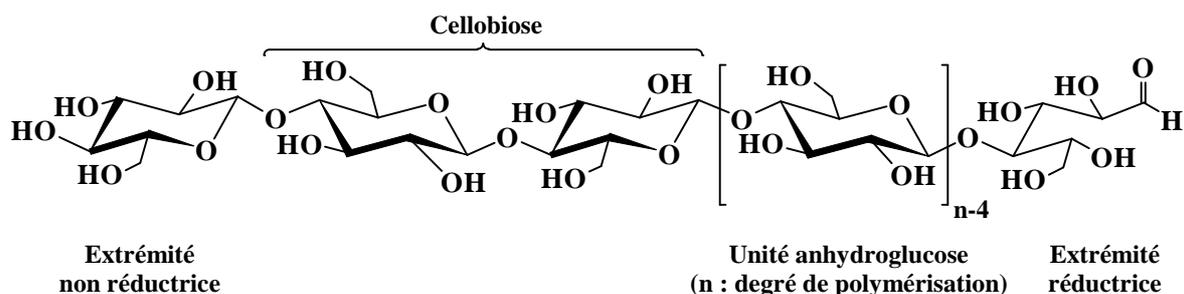


Figure 14 : Représentation de la chaîne de cellulose.

L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyle en position anomérique est libre. La forme hémiacétal est en équilibre avec la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'extrémité non réductrice est nommée ainsi car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique.

Le nombre de maillons glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale (tableau 3).

Tableau 3 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.

Espèce végétale	DP
Algue valonia	26500
Coton, bouleau	10000
Chanvre, lin, ramie	9000
Épicéa	8000

Le DP de la cellulose peut être déterminé par plusieurs méthodes, et notamment par viscosimétrie, selon l'équation de Mark-Houwink-Sakurada. Cette relation permet de relier la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse moléculaire M par l'intermédiaire de deux constantes a et K , et ainsi d'obtenir le DP du polymère, selon la formule suivante :¹⁰

$$[\eta] = KM^a$$

a et K ne dépendent que du milieu. La masse moléculaire de la cellulose peut aussi être déterminée par diffusion de la lumière ou par chromatographie d'exclusion stérique.^{11,12}

¹⁰ PJ Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University, New York, chap 6, 1961.

¹¹ MR Kasaai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **86**, 2189-2193.

¹² T Röder ; B Morgenstern ; N Schelosky ; O Glatter, *Polymer*, 2001, **42**, 6765-6773.

L'analyse de la cellulose par chromatographie en phase gazeuse, après hydrolyse et dérivatisation, montre que celle-ci est constituée à plus de 95% de glucose, mais on ne peut pas exclure que certains sucres tels que le galactose ou le xylose soient incorporés en très petites quantités dans le polymère.

La diffraction des rayons X par des monocristaux de cellulose a permis d'établir que deux motifs β -D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle en position 3' (figure 15). Il existe d'autres liaisons hydrogène pouvant mettre en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose.

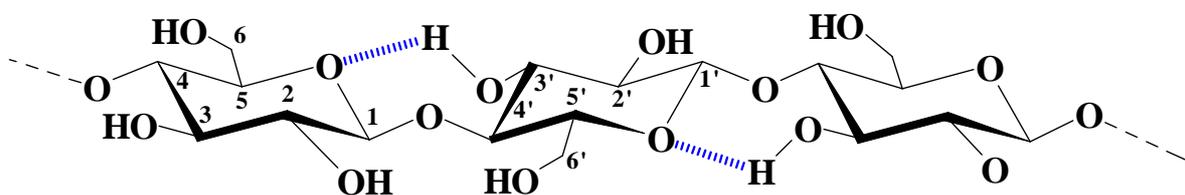


Figure 15 : Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires.

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (figure 16). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées.

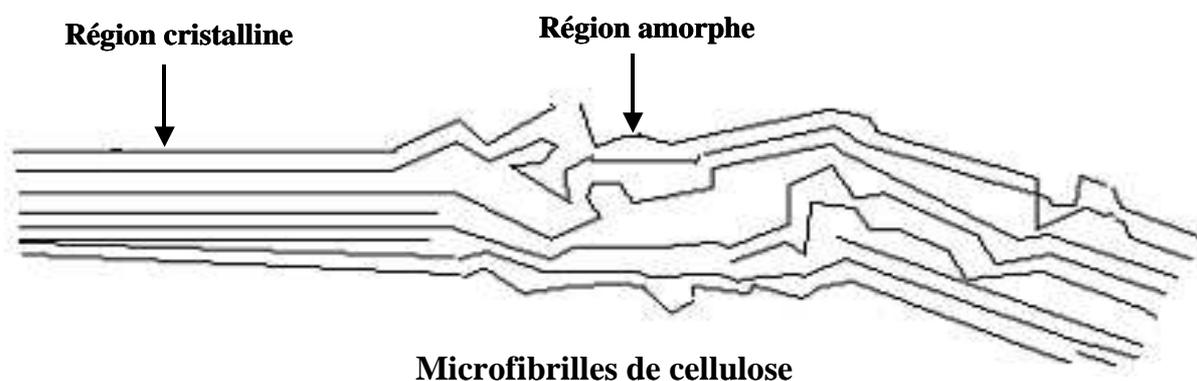


Figure 16 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

Dans le paragraphe suivant, nous décrivons plus précisément les structures et les morphologies de la cellulose

I.2.2. Les différentes morphologies de la cellulose

I.2.2.1. Interconversions entre les différents types de cellulose

La cellulose présente un polymorphisme important. En effet, on dénombre sept morphologies pour la cellulose ($I\alpha$, $I\beta$, II, III_I , III_{II} , IV_I , IV_{II}), dont les existences ont été démontrées par des études RMN, infra-rouge et de diffraction X. Les différentes voies de conversions entre ces morphologies sont représentées sur la figure 17.¹³

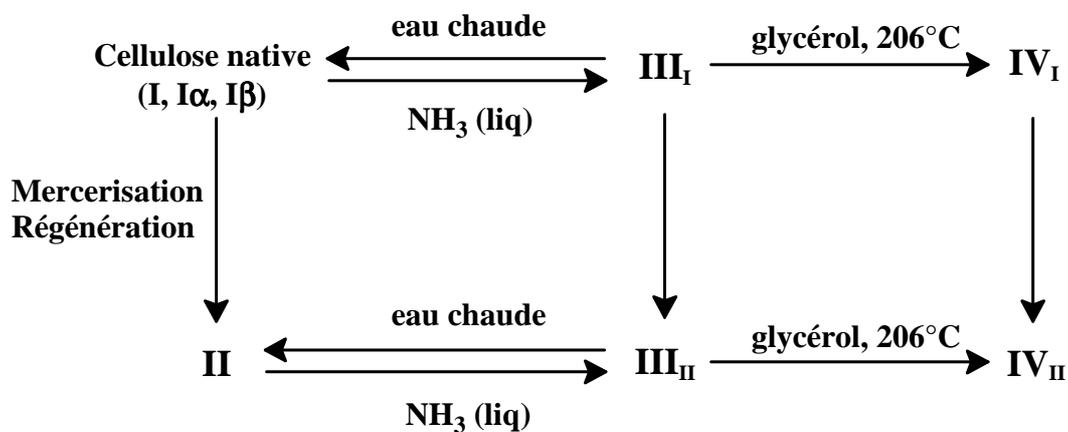


Figure 17 : Interconversions entre les différentes formes de cellulose.¹³

Les deux morphologies les plus couramment rencontrées sont la cellulose I et la cellulose II.

La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est à dire sous la forme du mélange des celluloses $I\alpha$ et $I\beta$. La cellulose II est obtenue de manière irréversible à partir de la cellulose native par deux procédés distincts :

- La mercerisation¹⁴ (Mercer, 1844) est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18%.
- La régénération consiste en la destruction de la viscose (cellulose greffée par du sulfure de carbone).

Les formes III_I et III_{II} , quant à elles, sont obtenues réversiblement à partir de la cellulose I et II respectivement, par traitement à l'ammoniac et évaporation ultérieure de l'excès

¹³ LM Kroon-Batenburg ; B Bouma ; J Kroon, *Macromol.*, 1996, **29**, 5695-5699.

¹⁴ C. Lapiere, *Module d'approfondissement de biologie*, Institut National Agronomique Paris Grignon, 1994.

d'ammoniac. Ces deux nouvelles morphologies conduisent à la formation des celluloses IV_I et IV_{II} par chauffage à 206°C dans le glycérol.

Nous allons, dans le prochain paragraphe, explorer les différences les plus importantes entre les deux polymorphes majeurs de la cellulose : les celluloses I et II.

I.2.2.2. Comparaison structurale des celluloses I et II

Comme nous l'avons déjà mentionné, la cellulose II peut être obtenue à partir de la cellulose I par action d'une solution de soude concentrée. Il est possible de schématiser la transition entre ces deux formes par le changement d'orientation de la chaîne du polymère (figure 18).¹⁵

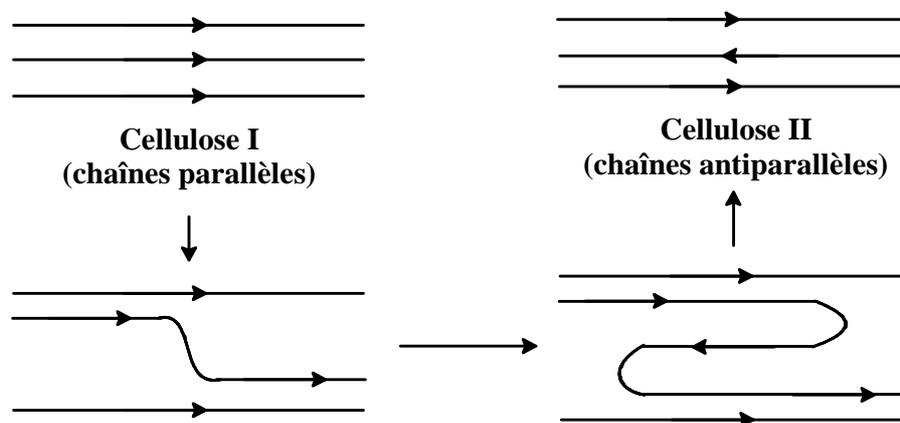


Figure 18 : Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle.¹⁵

La projection dans le plan bc montre (figure 19) que la chaîne de cellulose II du niveau inférieur est dans le sens contraire (antiparallèle) des deux autres (parallèles). Les formes I et II sont des états cristallins différents par l'orientation de l'empilement des chaînes. Des études aux rayons X ont montré que la cellulose I est constituée d'enchaînements parallèles alors que la cellulose II consiste en l'enchaînement antiparallèle des chaînes glucosidiques.

¹⁵ AC O'Sullivan, *Cellulose*, 1997, **4**, 173-207.

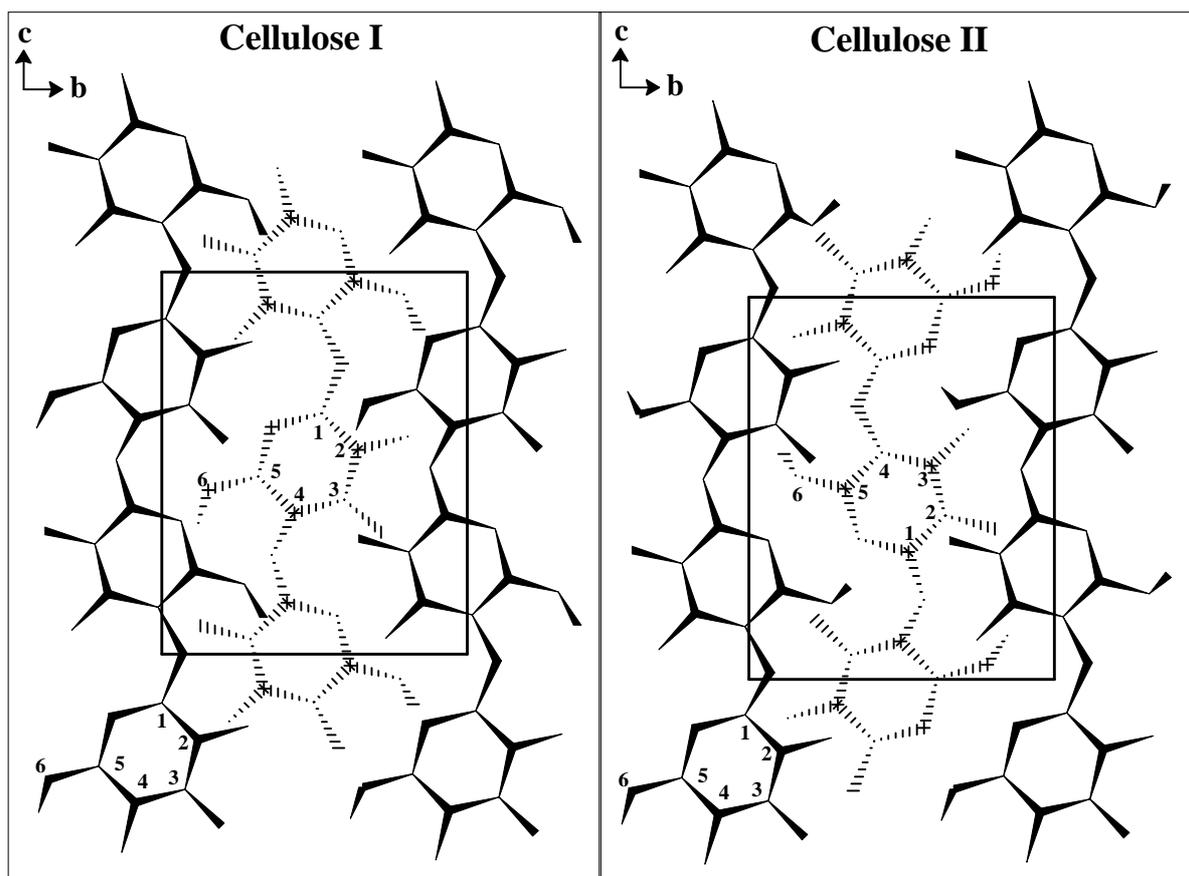


Figure 19 : Différence d'orientation des chaînes de celluloses I et II par projection dans le plan bc.¹⁵

Le nombre de liaisons hydrogène interchaînes dépend du positionnement des chaînes entre elles, positions illustrées par la projection des chaînes de cellulose dans le plan ab (figure 20).¹⁶

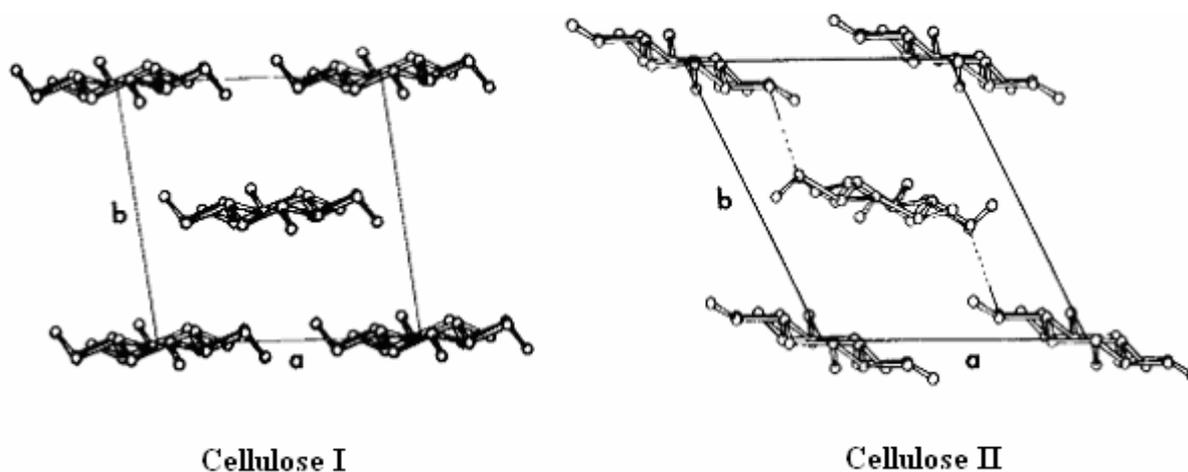


Figure 20 : Projection des chaînes des celluloses I et II dans le plan ab.¹⁶

¹⁶ JF Kadla ; RD Gilbert, *Cellulose Chem. and Technol.*, 2000, **34**, 197-216.

La structure antiparallèle présente les caractéristiques idéales du point de vue des liaisons hydrogènes entre les chaînes. En effet, dans la structure de la cellulose I, les chaînes ne sont reliées que par des liaisons hydrogène OH-6---O-3 selon l'axe a et forment des feuillets, la cohésion entre ces feuillets n'étant assurée que par des interactions de type Van der Waals, du fait de leur décalage selon l'axe b (figure 21).¹⁵

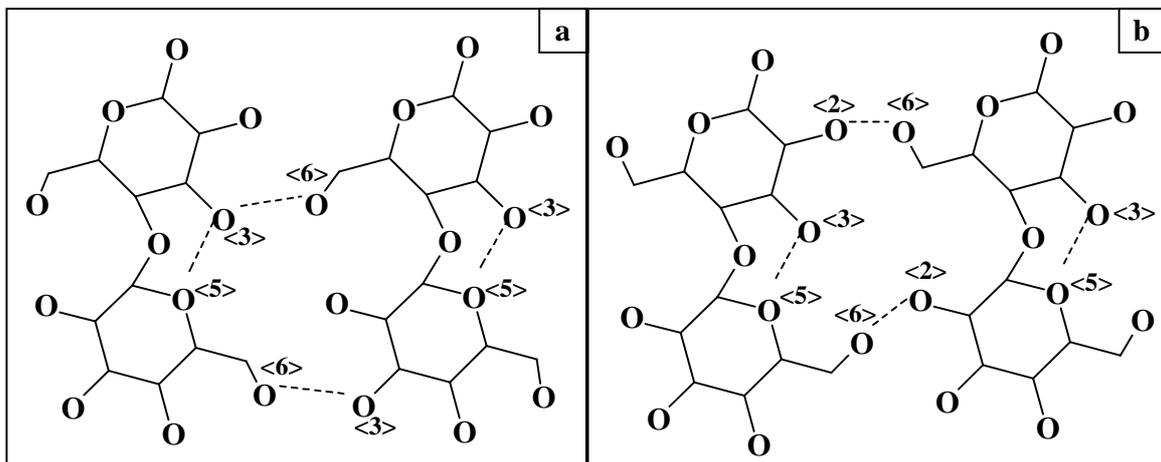


Figure 21 : Position des liaisons hydrogène dans la cellulose I (a) et dans la cellulose II (b).¹⁵

Au contraire, dans la cellulose II, les chaînes sont liées selon l'axe a par des liaisons hydrogène OH-6---O-2. De plus, selon l'axe b, les chaînes constitutives des feuillets étant antiparallèles, la cohésion entre ces feuillets est assurée par des liaisons hydrogène de type OH-2---O-2 (figure 20).

I.2.3. Méthodes d'obtention de la cellulose

Plusieurs méthodes d'obtention de la cellulose à partir de la biomasse ont été décrites. Toutes ces méthodes consistent en l'appauvrissement progressif des parois cellulaires des végétaux (figure 22). Les traitements appliqués aux échantillons végétaux peuvent être chimiques ou physico-chimiques.

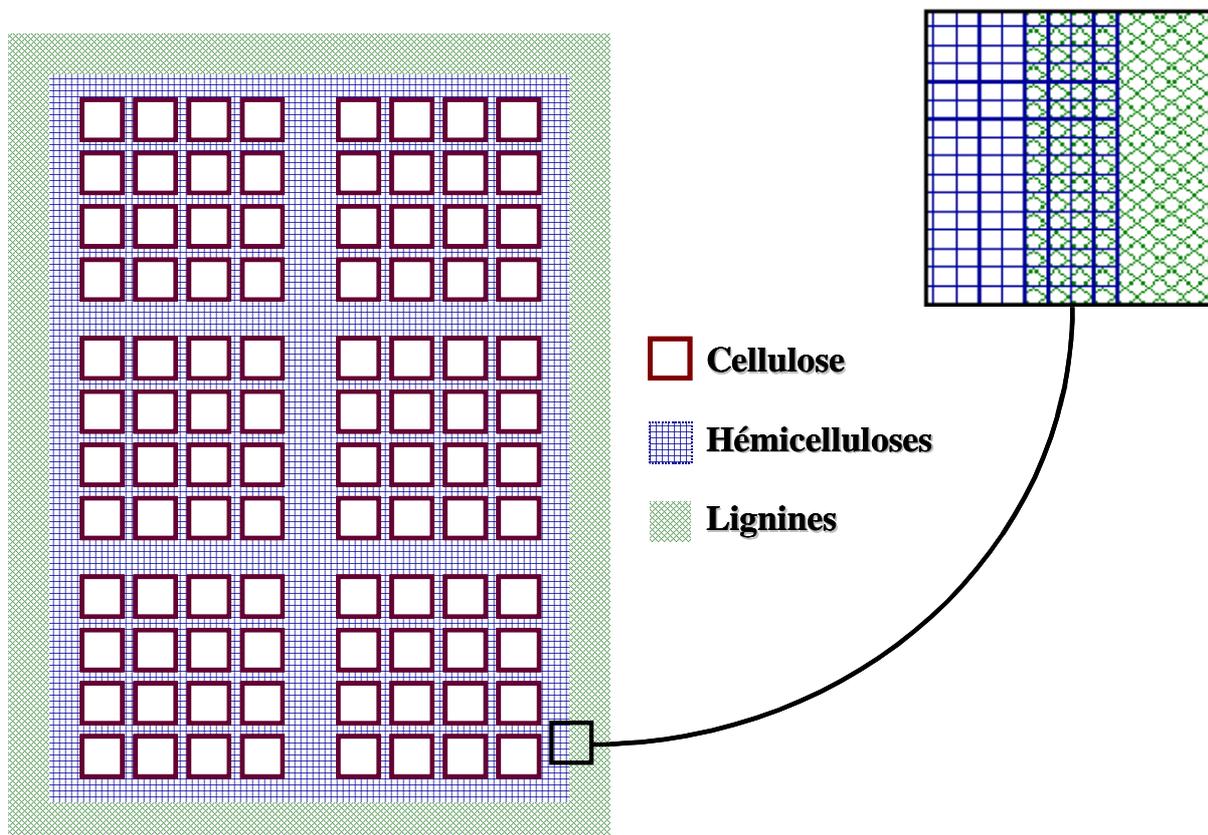


Figure 22 : Représentation schématique de la paroi des cellules du bois.¹

Les traitements chimiques vont permettre, par action conjuguée de solvants adaptés, d'éliminer tous les constituants du bois autres que la cellulose. Ces extractions vont d'abord agir sur les composés extracellulaires puis sur les constituants de la paroi cellulaire. Un exemple de schéma de fractionnement est représenté sur la figure 23.¹⁷ Le résidu végétal brut est tout d'abord débarrassé des graisses, des résines et autres extractibles constituant la partie extracellulaire de la biomasse. L'étape suivante consiste en l'obtention d'holocellulose par extraction ou destruction des premiers composés de la paroi cellulaire des végétaux : les lignines. Cette étape peut être réalisée par action d'acide chlorhydrique dans le dioxane dans le cas d'une extraction ou de chlorite de sodium / acide acétique glacial ou d'eau oxygénée à pH basique (pH = 11,5) dans le cas d'une destruction des lignines.¹⁸ La cellulose est ensuite obtenue à partir de l'holocellulose par extraction des hémicelluloses, le plus souvent par extractions successives des hémicelluloses de bas, moyen et haut poids moléculaire, par action de solutions basiques de concentrations croissantes : tout d'abord KOH à 0,1%, puis NaOH à 1% et NaOH à 18%.

¹⁷ RC Sun ; JM Fang ; J Tomkinson ; CAS Hill, *J. Wood Chem. Technol.*, 1999, **19**, 287-306.

¹⁸ RL Whistler ; MS Feather, *Methods Carbohydr. Chem.*, 1965, **5**, 144-145.

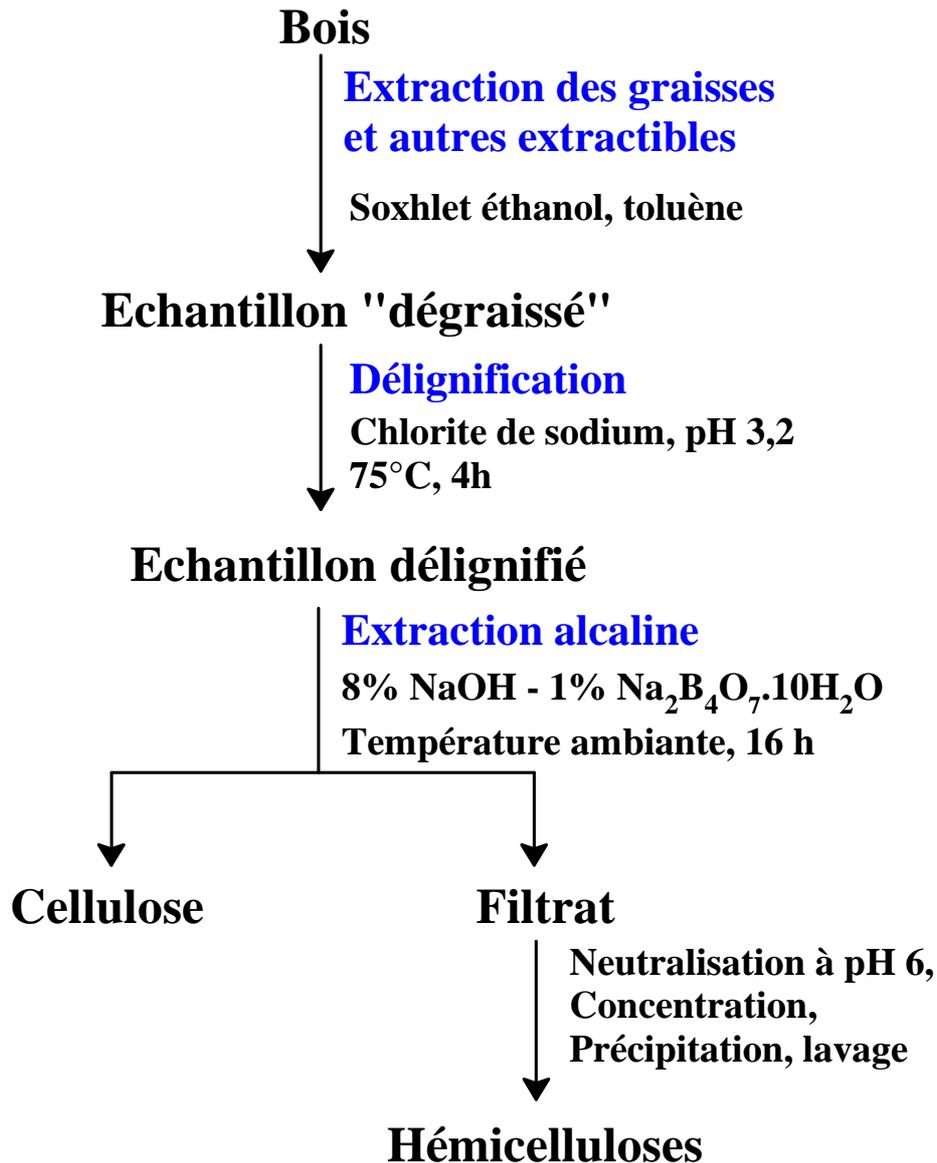


Figure 23 : Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques par Sun et coll.¹⁷

La deuxième grande voie de fractionnement de la biomasse est un traitement physico-chimique appelé explosion à la vapeur. Elle consiste en la solubilisation par de la vapeur d'eau à très haute température et sous forte pression des différents constituants des échantillons étudiés. Une représentation du principe de l'explosion à la vapeur est schématisée sur la figure 24.¹⁹

¹⁹ M Ibrahim ; WG Glasser, *Bioresource Technol.*, 1999, **70**, 181-192.

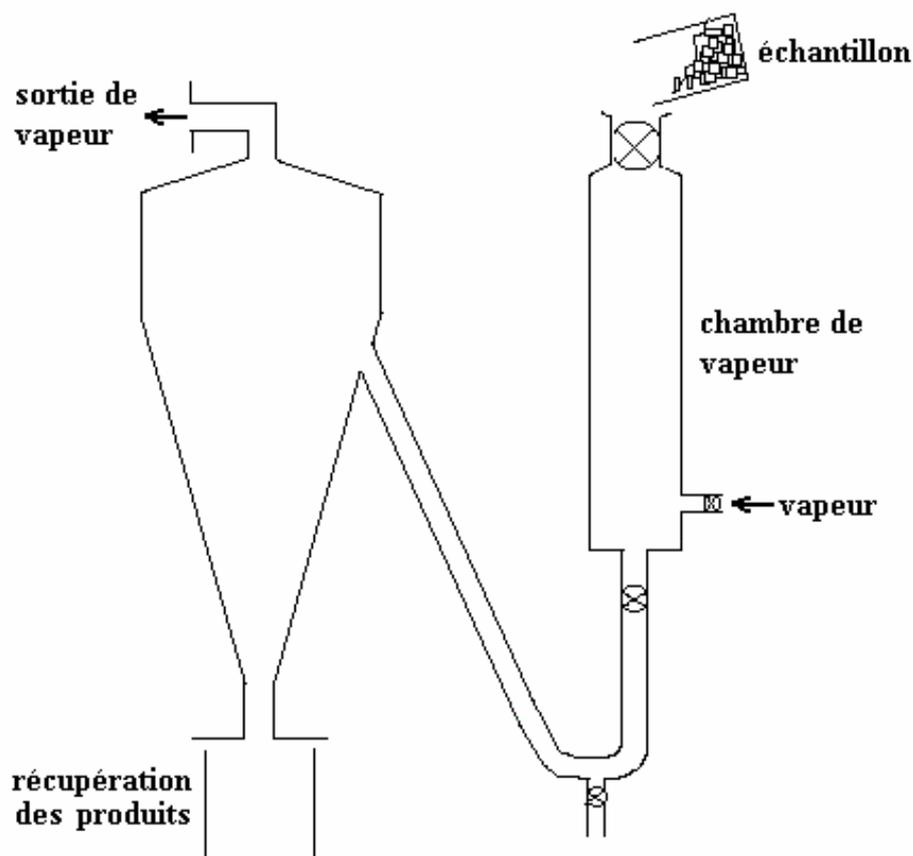


Figure 24 : Schéma simplifié du dispositif d'extraction à la vapeur (« vapocraquage »).¹⁹

I.3. Modifications chimiques de la cellulose

Les modifications de cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes chimiques de modification. Il existe cependant d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation.

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure 25.²⁰ Il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C-6) et secondaires (C-2, C-3), aux liaisons cétales (C-2-C-3), aux liaisons éthers (liaisons $\beta(1-4)$) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère).

²⁰ A Isogai, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon ; N Shiraishi, chap 14, Chemical modification of cellulose, 2000, pp599-625.

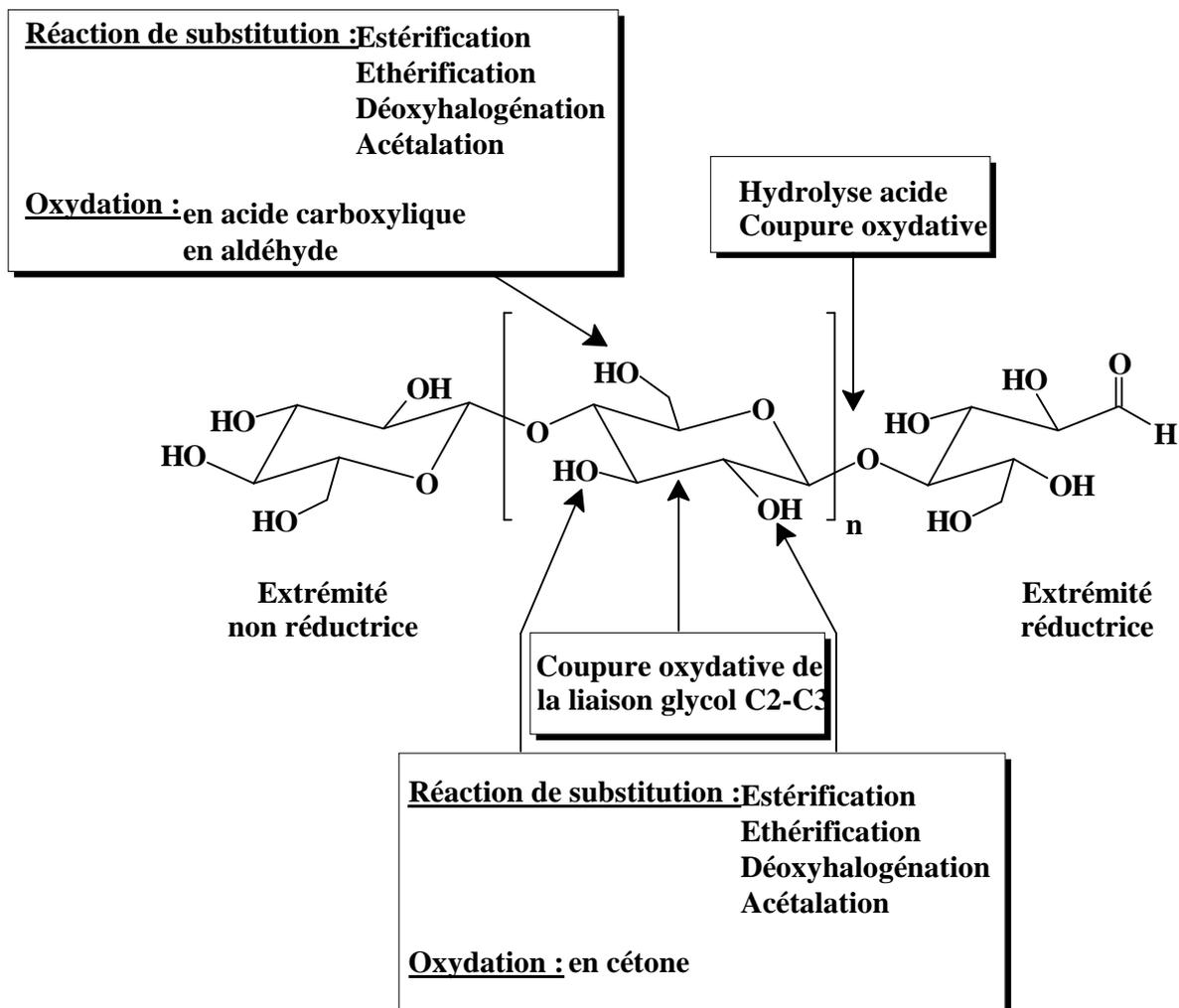


Figure 25 : Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.²⁰

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère :

- modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire),
- modifications des groupements hydroxyles.

Cependant, dans presque tous les cas de transformations, la cellulose doit subir un traitement préalable en raison du nombre important de liaisons hydrogène.

I.3.1. Traitement préalable à la transformation

I.3.1.1. Activation de la cellulose

L'activation de la cellulose correspond à un traitement du polymère préalable à sa dissolution ou à sa modification. Le plus classique consiste en l'immersion du polymère pendant une minute dans une solution acide suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40°C. Ce traitement conduit à l'« hydrocellulose de Girard »,²¹ une cellulose partiellement hydrolysée. Dans ce cas, l'acide va aussi permettre un gonflement des fibres de cellulose par rupture des liaisons hydrogène.

D'autres méthodes mettent en jeu l'immersion de la cellulose dans une solution d'ammoniac pendant une heure,²² dans le but de purifier l'échantillon de départ et d'éliminer les acétates pouvant estérifier la cellulose. Elle peut aussi être activée par mercerisation du polymère dans une solution de soude à 18%²³ pour permettre le gonflement de la cellulose. Ensuite des lavages successifs avec des solvants déshydratants, tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stockage au dessiccateur permettent d'éviter la réhydratation de l'échantillon. Cependant, la littérature ne nous indique pas si toutes ces méthodes d'activation conduisent au même type de cellulose. La cellulose peut de surcroît être activée par séchage à 105°C pendant 3 heures afin d'éliminer l'eau naturellement adsorbée.²⁴ Enfin, Vaca-Garcia et coll.²⁵ ont réalisé un échange de solvant en utilisant successivement de l'eau desionisée et de l'éthanol, puis ont imprégné le résidu cellulosique avec les réactifs (anhydrides mixtes d'acides) avant la transformation.

I.3.1.2. Dissolution de cellulose

Les procédés et méthodes de modifications de polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion n'a pas lieu car elle se décompose avant de fondre. Il peut donc être nécessaire de la dissoudre.

Pour que la dissolution soit efficace, les molécules de solvant doivent pénétrer assez profondément dans la structure de la cellulose pour diminuer sa cristallinité. Le gonflement de la cellulose, provoqué par certains solvants polaires ou basiques, n'est pas suffisant.

²¹ A Girard, *Ann. Chim. Phys.*, 1881, **24**, 333.

²² B Morgenstern ; W Berger, *Acta Polymer.*, 1993, **44**, 100-102.

²³ HS Kwatra ; JM Caruthers ; BY Tao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**, 2647-2651.

²⁴ P Talába ; I Sroková ; P Hodul ; A Ebringerová, *Chem. Papers*, 1996, **50**, 365-368.

²⁵ C Vaca-Garcia ; ME Borredon, *Bioresource Technol.*, 1999, **70**, 135-142.

Turbak et coll.²⁶ ont classé les différents réactifs et solvants pour la dissolution de la cellulose en quatre catégories, correspondant aux propriétés chimiques des groupements hydroxyles du polymère. La cellulose peut être considérée comme un composé amphotère, mais il faut aussi considérer les possibilités de complexation et de dérivatisation. Si la cellulose est considérée comme une base, on peut utiliser des acides protiques (acide sulfurique, acide trifluoroacétique) ou de Lewis (thiocyanate de calcium). Des bases organiques (amines ou oxydes d'amine) ou inorganiques (hydrazine) sont utilisées dans le cas d'une cellulose « acide ». Si on considère les possibilités de complexation des hydroxyles, il est possible d'utiliser des complexants inorganiques à base de cadmium par exemple ou, comme cela a été montré récemment, le chlorure de lithium. Dans le cas des solvants dérivatisants, on peut utiliser des solvants tels que le mélange sulfure de carbone/soude ou le mélange DMSO/*para*formaldéhyde qui permettent la dissolution de cellulose après sa modification. Cependant, toutes ces méthodes présentent des inconvénients. En effet, certaines ne permettent qu'une dissolution partielle du polymère, d'autres nécessitent des traitements agressifs à haute température ou encore entraînent une dégradation de la cellulose. Dans le cas des solvants dérivatisants, la dégradation du polymère est accompagnée d'une modification des fonctions hydroxyles.

En 1979, McCormick et coll.²⁷ ont rapporté qu'un mélange constitué de chlorure de lithium et de N,N-diméthylacétamide permet l'obtention d'une solution homogène de cellulose. Il s'agit en fait d'un solvant complexant - le lithium permet de rompre les liaisons hydrogène, qui rigidifient la structure de la cellulose et empêchent sa dissolution, par complexation des hydroxyles. Le DMA permet la solvatisation du complexe LiCl-cellulose. (figure 26).²⁸

²⁶ AF Turbak ; RB Hammer ; RE Davies ; HL Hergert, *Chemtech*, 1980, **10**, 51-57.

²⁷ TR Dawsey ; CL McCormick, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1990, **C30**, 405-440.

²⁸ B Morgenstern ; HW Kammer, *Trends Polym. Sci.*, 1996, **4**, 87-92.

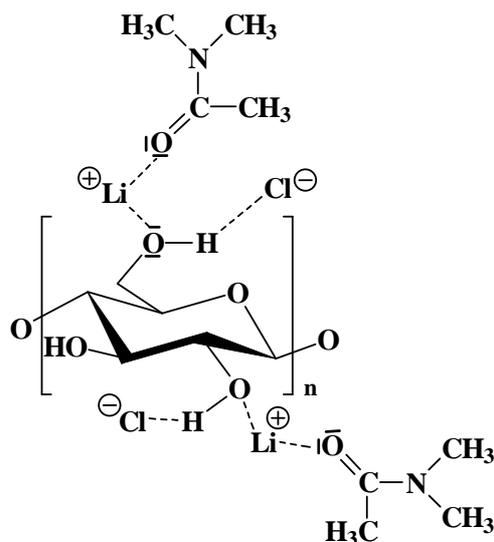


Figure 26 : Schéma représentant le complexe $[Li-DMA]^+Cl^-/cellulose$.²⁸

De plus, il a été montré que ce solvant n'altère pas la cellulose et ne la dégrade que très peu.²⁹ Cette stabilité du polymère en solution est très intéressante dans le cadre des modifications chimiques puisqu'il est possible d'utiliser des solutions mères de cellulose et de les stocker sans avoir d'altération du squelette cellulosique. Cependant, pour être dissoute, la cellulose doit être préalablement traitée. Ce prétraitement peut être assimilé à une activation. L'un des traitements les plus utilisés est une série d'échange de solvant eau/méthanol/DMA, permettant une dissolution rapide de cellulose dans des conditions assez douces (température inférieure à 100°C, temps de dissolution n'excédant pas un jour).²⁶ D'autres méthodes sont utilisées mais se font à des températures élevées. Par exemple, El Seoud et coll.³⁰ portent la cellulose, mise en suspension dans une solution de LiCl/DMA, à 150°C puis à 170°C et le solvant est distillé à 25% afin d'éliminer l'eau liée à la cellulose. Enfin, après refroidissement de la solution et agitation pendant une nuit, une solution limpide de cellulose est obtenue.

D'autres solvants peuvent aussi être utilisés sans altération de la cellulose, comme les mélanges LiCl/DMI (1,3-diméthyl-2-imidazolidinone)³¹ ou fluorure de tetrabutyl ammonium trihydrate/DMSO.³² Cependant, c'est le système LiCl/DMA précédemment décrit qui est le plus utilisé, non seulement pour la modification chimique de la cellulose, mais aussi pour son analyse qualitative.¹¹

²⁹ E Sjöholm ; K Gustafsson ; B Eriksson ; W Brown ; A Colmsjö, *Carbohydr. Polym.*, 2000, **41**, 153-161.

³⁰ AM Regiani ; E Frollini ; GA Marson ; OA El Seoud, *Proceedings of the international symposium on natural polymers and composites, 2nd, Atibaia, Brazil*, 1998, 235-239.

³¹ A Takaragi ; M Minoda ; T Miyamoto ; HQ Liu ; LN Zhang, *Cellulose*, 1999, **6**, 93-102.

³² T Heinze ; R Dicke ; A Koschella ; AH Kull ; EA Klorh ; W Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 627-631.

I.3.2. Modification du squelette cellulosique

Comme nous l'avons vu précédemment, la cellulose peut être considérée comme un polytriol, possédant une fonction alcool primaire et deux hydroxyles secondaires contigus.

L'hydroxyle primaire, présent sur le carbone C-6 du squelette cellulosique, peut être transformé en acide carboxylique par action d'un agent oxydant. Cette oxydation a été réalisée notamment par Tahiri et coll.³³, par action d'une quantité catalytique du sel d'oxoammonium 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidine (TEMPO) en milieu aqueux, en présence de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Le produit obtenu est un sel sodique du polymère d'acide glucuronique, qui est soluble dans l'eau. Les conditions réactionnelles et le produit obtenu sont représentés sur la figure 27.

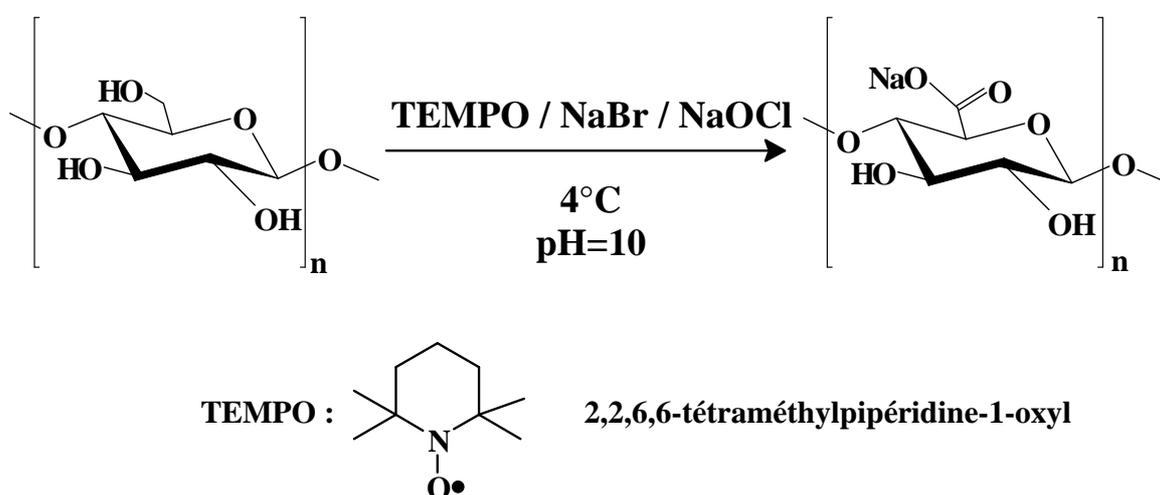


Figure 27 : Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO.³³

Cette réaction peut aussi être menée à partir de la cellulose, par action de N_2O_4 dans le chloroforme pour donner l'acide polyglucuronique, avec cependant des réactions concurrentes.

D'autres types d'oxydation peuvent avoir lieu au niveau des hydroxyles secondaires. L'une d'entre elles permet la déstructuration de la cellulose par rupture de la liaison C-2—C-3 et oxydation des alcools en aldéhydes (figure 28). Celle-ci est réalisée en présence de *periodate* de sodium ($NaIO_4$) et est appelée oxydation *periodique*. Varma et coll.³⁴ ont réalisé cette réaction en solution aqueuse, à diverses températures et avec des quantités variées de

³³ C Tahiri ; MR Vignon, *Cellulose*, 2000, **7**, 177-188.

³⁴ AJ Varma ; MP Kulkarni, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, **77**, 25-27.

réactifs. Des études plus poussées sur l'oxydation *periodique* effectuées dans notre laboratoire ont montré une dégradation du polymère due à une suroxydation au niveau des extrémités réductrices du polymère. Ce phénomène implique évidemment une diminution du DP.³⁵ Les fonctions aldéhydes ainsi obtenues peuvent être oxydées en acides carboxyliques ou réduites en alcools primaires. Ces aldéhydes peuvent être à leur tour modifiés par amination, conduisant, par action d'une amine primaire, à une imine-cellulose³⁶ facilement réduite en amine-cellulose par action d'un réducteur (NaBH₃CN, par exemple). Cette amination réductrice peut conduire à la formation de films plastiques hydrophobes dans le cas d'une amine à longue chaîne³⁷ ou à des gels ayant une haute capacité d'échange d'anions par fixation de polyalkylamines sur le dialdéhyde cellulose.³⁸

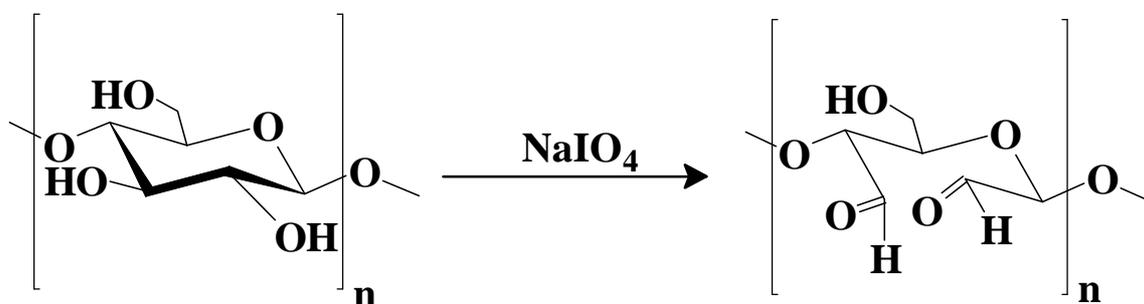


Figure 28 : Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du periodate de sodium.³⁴

Ce type de coupure oxydative peut également être réalisé par action, sur la cellulose, du nitrate d'ammonium cérique (CAN) qui va, comme dans le cas du *periodate* de sodium, entraîner la rupture de la liaison C-2-C-3 pour former une fonction aldéhyde et une fonction radicalaire sur un carbone portant un groupement hydroxyl (figure 29).³⁹ Ce composé est ensuite greffé par l'acrylonitrile qui, après polymérisation, conduit à la formation d'un copolymère greffé : cellulose/polyacrylonitrile.

³⁵ E Fredon, « *Obtention de films plastiques hydrophobes à partir de polysaccharides contenus dans des co-produits agricoles* », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2001, pp173.

³⁶ UJ Kim ; S Kuga, *Cellulose*, 2000, 7, 287-297.

³⁷ E Fredon ; R Granet ; R Zerrouki ; P Krausz ; L Saulnier ; JF Thibault ; J Rosier ; C Petit, *Carbohydr. Polym.*, 2001, 49, 1-12.

³⁸ UJ Kim ; S Kuga, *J. Chrom. A*, 2002, 946, 283-289.

³⁹ S Farag ; EI Al-Afaleq, *Carbohydr. Polym.*, 2002, 48, 1-5.

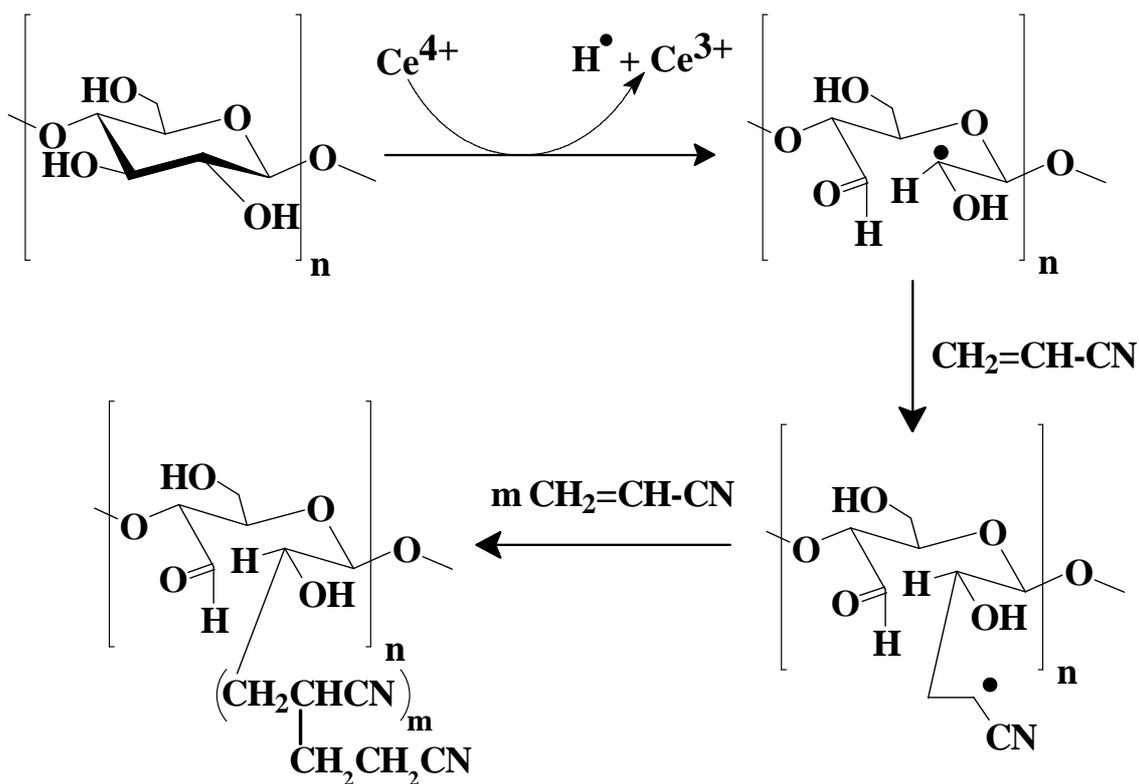


Figure 29 : Oxydation de cellulose par le nitrate d'ammonium cérique.³⁹

Les fonctions hydroxyles en position 2 et 3 peuvent aussi être transformées en cétones. Dans ce cas, la 6-O-méthylcellulose, mise en présence de permanganate de potassium, conduit à la formation d'une dicéto-6-O-méthylcellulose (figure 30).⁴⁰

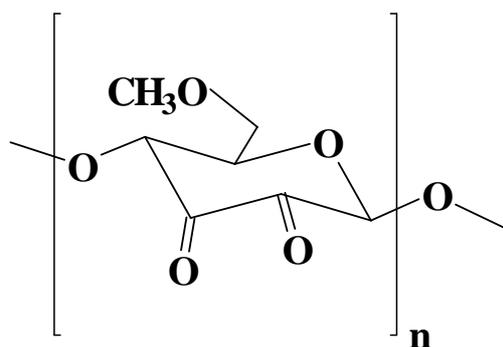


Figure 30 : Représentation de la 2,3-dicéto-6-O-méthylcellulose.⁴⁰

⁴⁰ RM El-Khatib, *Carbohydr. Polym.*, 2002, **47**, 377-385.

I.3.3. Modifications des groupes hydroxyyles de la cellulose

I.3.3.1. Les désoxy-substitutions

Les réactions de désoxy-substitutions les plus courantes sont les désoxyhalogénations et la synthèse d'aminocellulose. Il s'agit, en fait, du remplacement d'un ou plusieurs groupes hydroxyyles par un halogène ou un groupement amine.

- La désoxyhalogénéation.

La préparation de dérivés halogénés de la cellulose a été étudiée le plus souvent en solvant non aqueux (comme le système LiCl/DMA). Les dérivés halogénés peuvent être la matière première de réactions de substitutions pour fonctionnaliser la cellulose. Cette réaction a préférentiellement lieu sur le carbone 6, puis sur la position 3, mais il n'est pas reporté dans la littérature de substitution en C-2. De plus, la réaction sur le carbone 3 entraîne une inversion de Walden (figure 31).⁴¹ La disubstitution peut être réalisée par action, en phase homogène, du chlorure de sulfuryl ou du mélange tribromoimidazole/triphénylphosphine sur la cellulose.⁴²

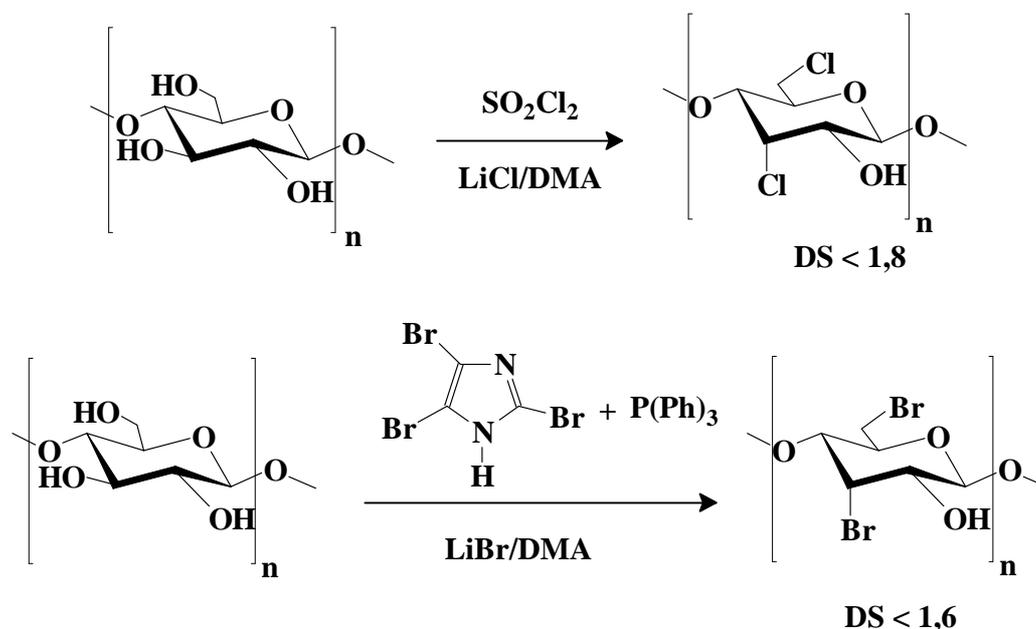


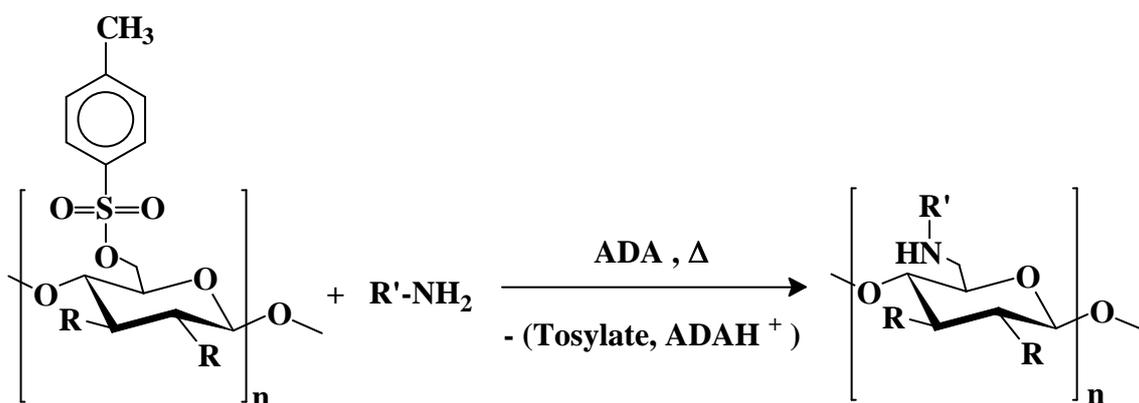
Figure 31 : Exemples de désoxyhalogénéation de cellulose (DS : degré de substitution).

⁴¹ TL Vigo ; N Sachinvala, *Polym. Adv. Technol.*, 1999, **10**, 311-320.

⁴² K Furuhashi ; N Aoki ; S Suzuki ; M Sakamoto ; Y Saegusa ; S Nakamura, *Carbohydr. Polym.*, 1995, **26**, 25-29.

- L'amination.

Tiller et coll.⁴³ ont réalisé l'amination de cellulose après protection des positions 2 et 3, et tosylation de la position 6. Cette position 6 est substituée par une diamine en milieu basique pour donner un composé cellulosique aminé. La chaîne fixée est, dans ce cas, une longue chaîne aminée en position terminale ou une polyamine aromatique (figure 32).⁴⁴ Ces aminocelluloses ont été synthétisées pour servir de support pour l'immobilisation d'enzymes utilisées comme capteurs biologiques.



ADA = alkylidène diamine

R = groupement protecteur

R' = $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ $2 < n < 12$ ou $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}$ --N(CH₃)₂

Figure 32 : Méthode d'obtention d'aminocellulose.⁴⁴

I.3.3.2. Éthers de cellulose et analogues

La cellulose peut être étherifiée par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques (carboxyméthylcellulose CMC) ou des groupements hydroxyles (hydroxypropylcellulose HPC, hydroxyéthylcellulose HEC).

La carboxyméthylation de cellulose est réalisée par action de l'acide monochloroacétique sur la cellulose en présence d'une base (la soude par exemple).⁴⁵ Cette CMC peut être ensuite modifiée par amidation de la fonction carboxylique par une amine à longue

⁴³ J Tiller ; D Klemm ; P Berlin, *Des. Monomers Polym.*, 2001, **4**, 315-328.

⁴⁴ P Berlin ; D Klemm ; J Tiller ; R Rieseler, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 2070-2082.

⁴⁵ T Heinze ; T Liebert ; P Klüfers ; F Meister, *Cellulose*, 1999, **6**, 153-165.

chaîne (en phase homogène), comme l'indique la figure 33.⁴⁶ Le produit ainsi obtenu est un polymère ayant des propriétés hydrophobes.

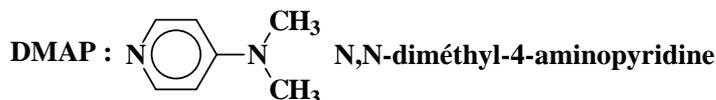
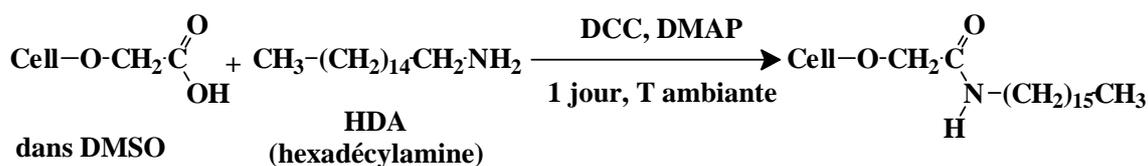


Figure 33 : Hydrophobation de CMC selon Charpentier et coll.⁴⁶

De plus, les celluloses partiellement étherifiées (HPC, HEC ou CMC), sont solubles dans l'eau et les hydroxyles libres peuvent être substitués par réaction d'halogénures d'alkyle ou d'époxydes à longue chaîne pour donner des polymères cellulosiques hydrosolubles (figure 34).⁴⁷

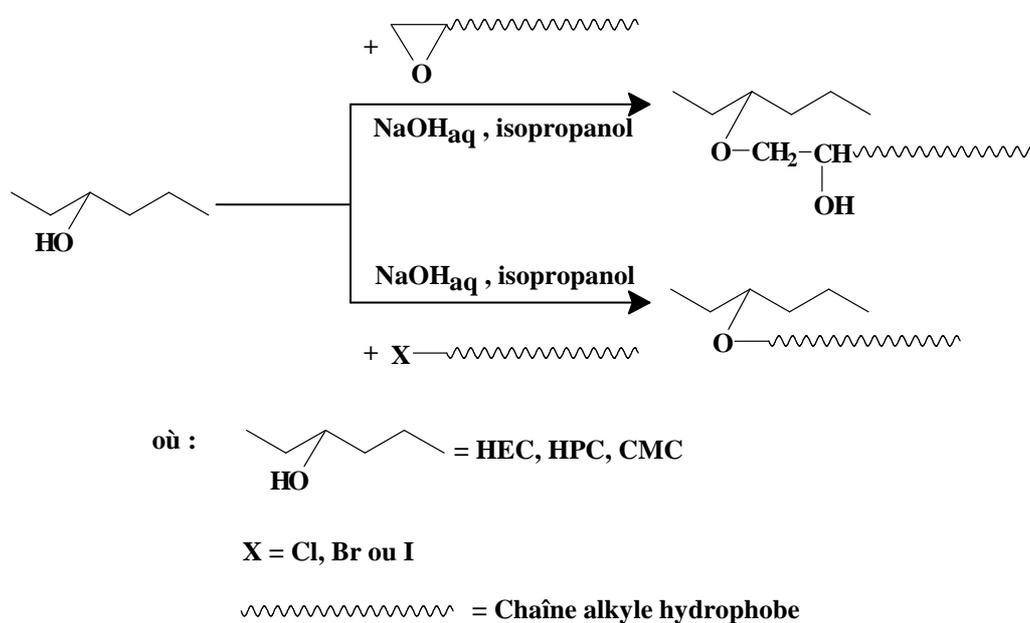


Figure 34 : Voie de synthèse d'éthers cellulosiques hydrosolubles contenant de longues chaînes hydrocarbonées.⁴⁷

⁴⁶ D Charpentier ; G Mocanu ; A Carpov ; S Chapelle ; L Merle ; G Muller, *Carbohydr. Polym.*, 1997, **33**, 177-186.

⁴⁷ LM Zhang, *Macromol. Mat. Eng.*, 2001, **286**, 267-275.

A partir de cellulose non-modifiée, Heinze et coll.⁴⁸ ont réalisé la synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles par étherification, en présence de chlorure de 4,4'-bis(diméthylamino)diphénylméthane en phase homogène, en utilisant la triéthylamine (TEA) comme base (figure 35).

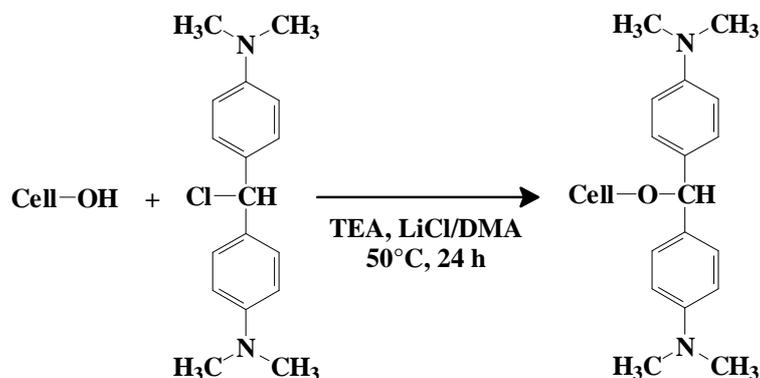


Figure 35 : Synthèse de dérivés cellulosiques photosensibles selon Heinze et coll.⁴⁸

Les auteurs n'ont pas remarqué de différences notables de réactivité entre les trois hydroxyles, comme ils l'avaient remarqué pour d'autres synthèses d'éthers de cellulose.⁴⁴

Talába et coll.⁴⁹ ont aussi rapporté la synthèse d'éthers de cellulose fonctionnalisés par des sulfates, par action, en phase homogène, du 2-bromoéthanesulfonate de sodium sur la cellulose. La réaction est catalysée par la pyridine. Les hydroxyles restants sont alors étherifiés par des bromures d'alkyles à 10 ou 12 carbones, toujours en présence de pyridine. Les dérivés cellulosiques hydrosolubles ainsi obtenus ont été étudiés du point de vue de leurs propriétés tensioactives (figure 36).

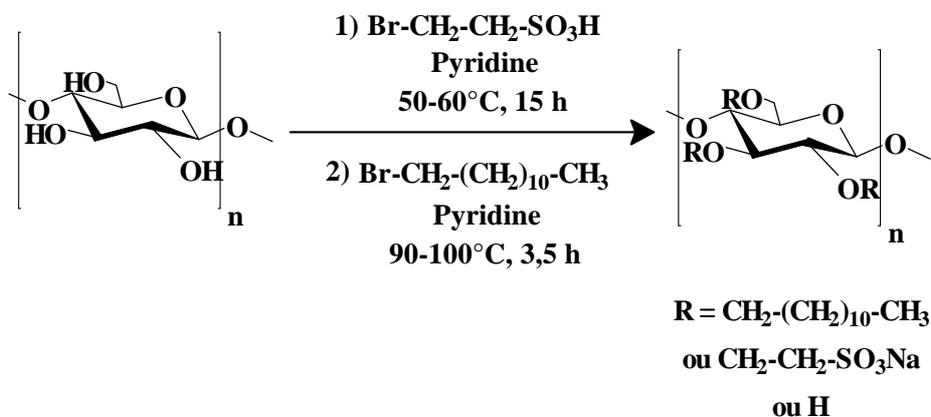


Figure 36 : Tensioactifs cellulosiques synthétisés par Talába et coll.⁴⁹

⁴⁸ T Heinze ; U Erler ; U Heinze ; J Camacho ; UW Grunnt ; D Klemm, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, **196**, 1937-1944.

⁴⁹ P Talába ; I Sroková ; A Ebringerová ; P Hodul ; A Marcinčin, *J. Carbohydr. Chem.*, 1997, **16**, 573-582.

A ce type de greffage peuvent être assimilées les réactions de silylation de cellulose. Dans ce cadre, Liu et coll.⁵⁰ ont réalisé la silylation de cellulose, en phase homogène dans le système de solvant LiCl/DMA. Pour cela, ils ont utilisé deux types de chlorosilanes, le chloropropyltrichlorosilane et le chloropropyltriéthoxysilane, en présence de pyridine comme catalyseur (figure 37).

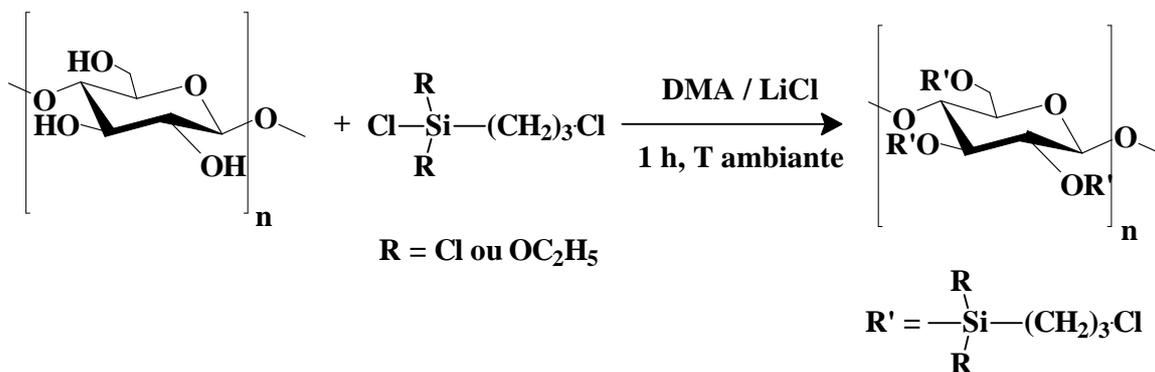


Figure 37 : Silylation de cellulose selon Liu et coll.⁵⁰

Ce produit subit ensuite une autocondensation par hydrolyse dans l'eau distillée entraînant la formation du composé greffé-polymérisé, dont la structure hypothétique est représentée par la figure 38. Par leur caractère hydrophobe, leur excellente stabilité et une faible capacité d'adsorption, ces dérivés cellulosiques sont de bons candidats pour une utilisation en tant que phase stationnaire pour chromatographie d'exclusion stérique.

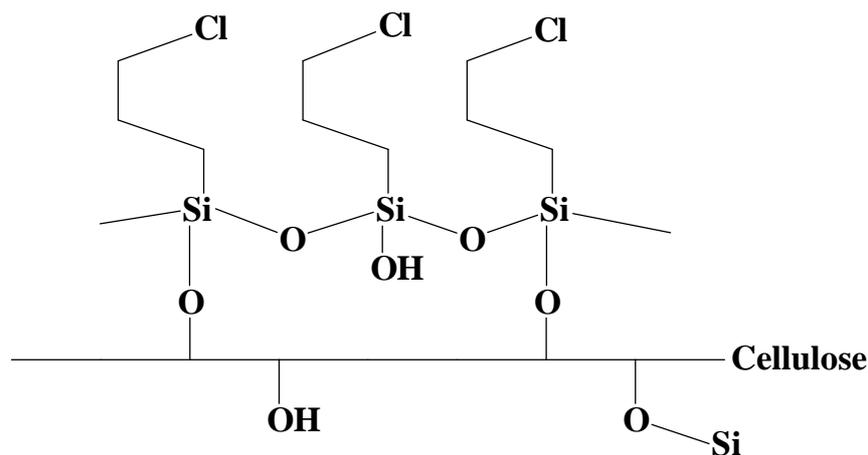


Figure 38 : Structure hypothétique du polymère après autocondensation.⁵⁰

⁵⁰ HQ Liu ; LN Zhang, *Chinese J. Polym. Sci.*, 2000, **18**, 161-168.

La silylation de la cellulose est surtout utilisée dans le cadre de ses modifications régiosélectives. La sélectivité des modifications peut être contrôlée par la variation du milieu réactionnel. En effet, dans les systèmes LiCl/DMA/pyridine ou NMP/NH₃, la silylation est orientée vers les positions 6 et 2 ou 6 respectivement (figure 39).⁵¹

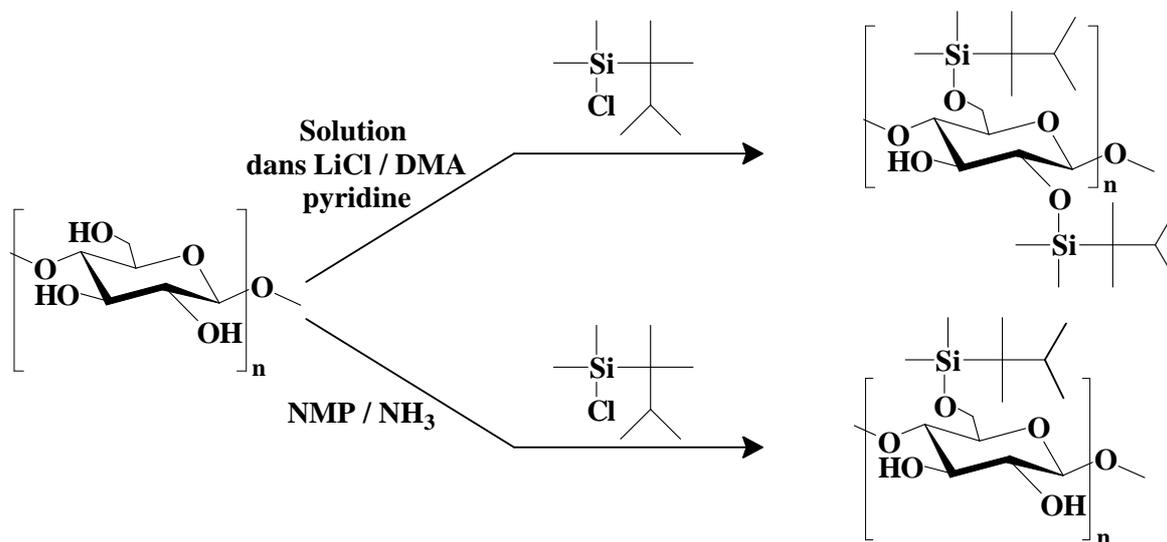


Figure 39 : Régiosélectivité de la silylation de cellulose en fonction du milieu réactionnel.⁵¹

Les groupements silylés peuvent jouer le rôle de groupements protecteurs ou d'agent activant selon les substituants présents sur l'atome de silicium.

I.3.3.3. Esters de cellulose et analogues

I.3.3.3.1. Esters inorganiques de cellulose

Les esters inorganiques de cellulose représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation⁵² ou de sulfatation. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulants⁵³ ou ayant de bonnes propriétés filmogènes (ex : tosylcelluloses).⁵⁴ Enfin, notons la possibilité de synthèse de nitrate de cellulose,⁵⁵ utilisés notamment en tant que vernis à bois (vernis nitrocellulosiques). Toutes ces réactions peuvent être classées dans la famille de réactions de synthèse d'esters inorganiques de cellulose.

⁵¹ D Klemm ; T Heinze ; B Philipp ; W Wagenknecht, *Acta Polymer.*, 1997, **48**, 277-297.

⁵² PL Granja ; L Pouységu ; M Petraud ; B De Jéso ; C Baquey ; MA Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82**, 3341-3353.

⁵³ T Groth ; W Wagenknecht, *Biomaterials*, 2001, **22**, 2719-2729.

⁵⁴ J Einfeldt ; T Heinze ; T Liebert ; A Kwasniewski, *Carbohydr. Polym.*, 2002, **49**, 357-365.

⁵⁵ H Brocannot, *Ann.*, 1833, **1**, 242-245.

I.3.3.3.2. Carbamates de cellulose

La synthèse de carbamates tient aussi une part importante dans le cadre des modifications de cellulose. Williamson et coll.⁵⁶ ont synthétisé des carbamates aromatiques de cellulose par action d'un isocyanate sur la cellulose en présence de pyridine et en phase homogène (figure 40). Ces carbamates de cellulose sont le plus souvent utilisés comme phase stationnaire chirale pour la séparation d'énantiomères en chromatographie liquide.⁵⁷

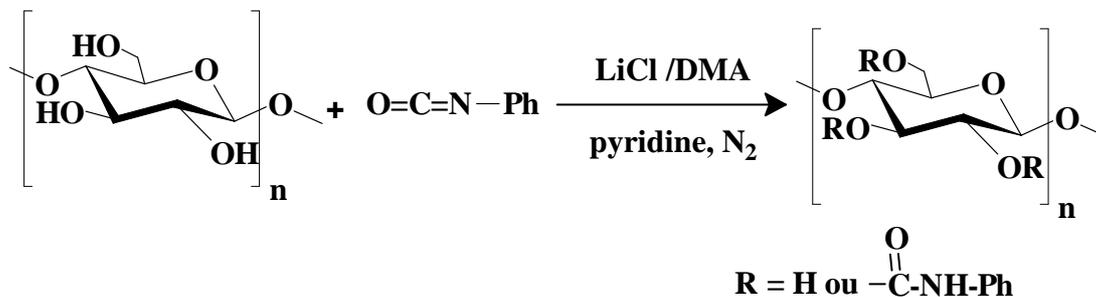


Figure 40 : Synthèse de carbamates de cellulose selon Williamson et coll.⁵⁶

I.3.3.3.3. Esters organiques de cellulose

Dans ce travail, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la synthèse d'esters carboxyliques de cellulose dont l'inventaire bibliographique fait l'objet du paragraphe suivant.

I.3.4. Acylation de la cellulose

De manière générale, la réaction d'estérification consiste en la condensation d'un alcool sur un acide pour donner un ester et de l'eau. Cependant, cette réaction est réversible et correspond en fait à un équilibre entre l'ester et l'acide (figure 41).



Figure 41 : Schéma général de la réaction d'estérification.

⁵⁶ SL Williamson ; CL McCormick, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1998, **A35**, 1915-1927.

⁵⁷ B Chankvetadze ; L Chankvetadze ; S Sidamonidze ; E Kasashima ; E Yashima ; Y Okamoto, *J. Chrom. A.*, 1997, **787**, 67-77.

Pour former préférentiellement l'ester, la réaction est le plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide : anhydride d'acide, chlorure d'acide ou encore ester de cet acide (figure 42).

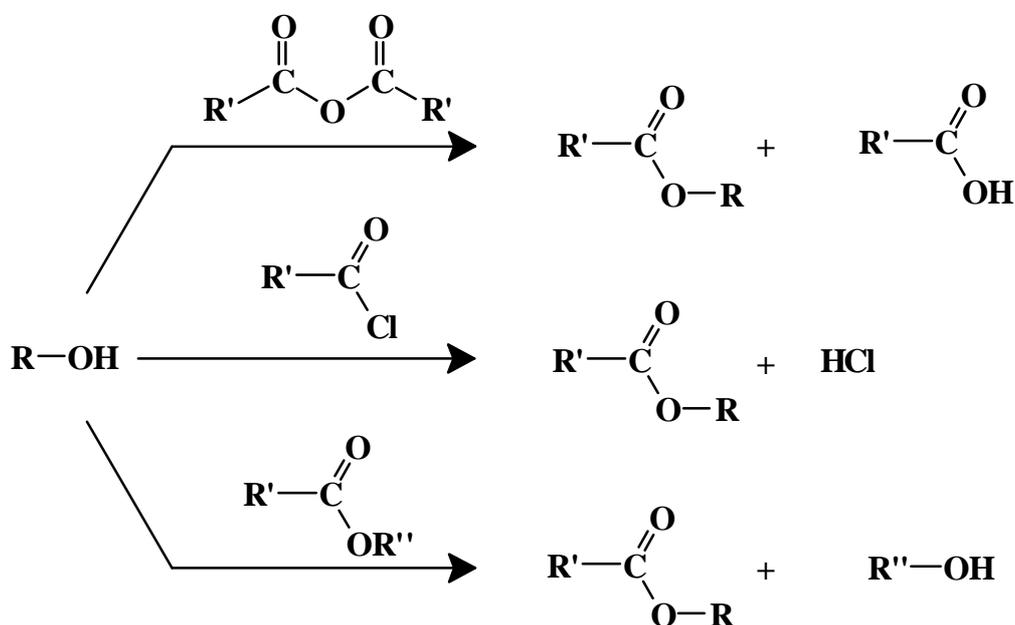


Figure 42 : Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.

De tels systèmes ont été utilisés pour l'acylation de la cellulose.⁵⁸

I.3.4.1. Acylation directe de cellulose à partir d'acides carboxyliques

L'estérification directe de la cellulose peut être effectuée par action d'acides carboxyliques en présence d'agents de condensation, tel que le DCC, en milieu basique (figure 43).⁵⁹ Dans ce cas de figure, le DCC permet la synthèse de l'anhydride, entraînant la formation de dicyclohexylurée, produit de l'hydratation du DCC.

⁵⁸ L'expression « estérification de cellulose » est très couramment utilisé mais reste un abus de langage puisque l'estérification s'applique à un acide. C'est pourquoi nous parlerons plutôt d'acylation de cellulose ou de synthèse d'esters de cellulose.

⁵⁹ G Samaranayake ; WG Glasser, *Carbohydr. Polym.*, 1993, **22**, 1-7.

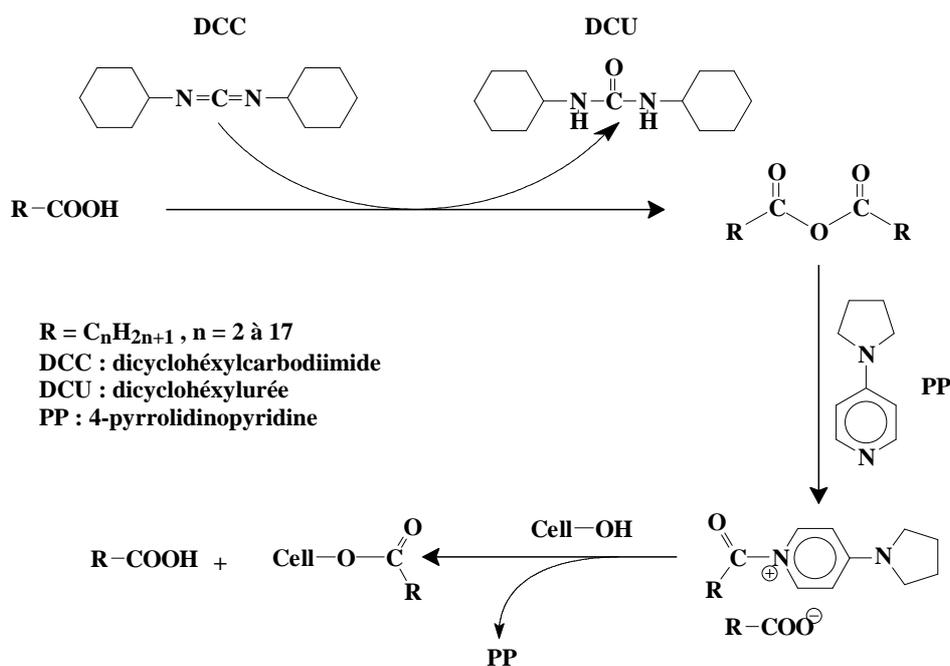


Figure 43 : Acylation de cellulose selon Samaranayake et Glasser.⁵⁹

Une autre méthode utilise les chlorures d'acides méthanesulfonique⁴⁹ et *para*-toluènesulfonique⁶⁰. Ces chlorures d'acides sulfoniques jouent le même rôle que le DCC, et la pyridine est utilisée pour les mêmes raisons que la PP. La pyridine permet également de fixer l'acide chlorhydrique formé lors de la synthèse *in situ* de l'anhydride tosyl-carboxylique (figure 44).

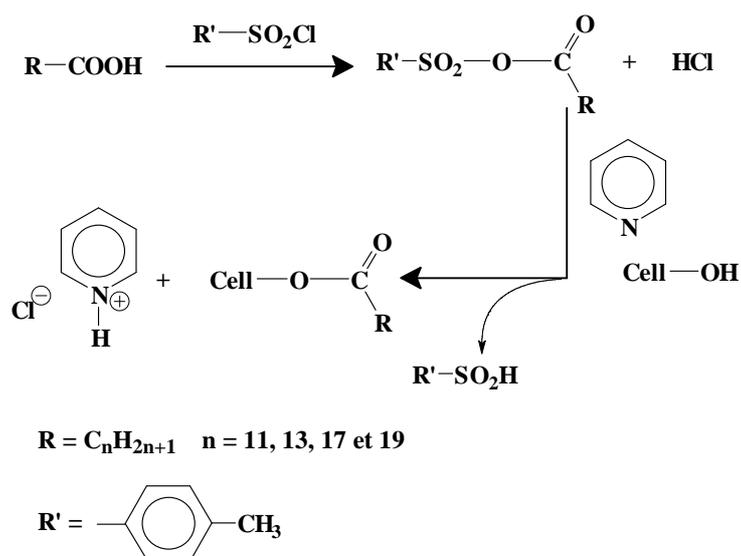


Figure 44 : Acylation de cellulose en présence du couple $R'SO_2Cl$ /Pyridine.⁶⁰

⁶⁰ JE Sealey ; G Samaranayake ; JG Todd ; WG Glasser, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 1996, **34**, 1613-1620.

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse d'esters carboxyliques aromatiques de cellulose,⁶¹ mais aussi d'esters celluloses d'acides gras.⁶² Ce système catalytique a aussi été employé pour l'acétylation de cellulose à partir de différents sels d'acide acétique.⁶³

I.3.4.2. Acylation de cellulose à partir d'anhydrides carboxyliques

L'acylation par des anhydrides carboxyliques est réalisée en présence d'un catalyseur basique, par exemple la pyridine. Tosh et Saikia⁶⁴ ont publié le mécanisme de cette réaction, qui passe par l'intermédiaire acylpyridinium permettant l'acylation par l'anhydride pentanoïque (figure 45).

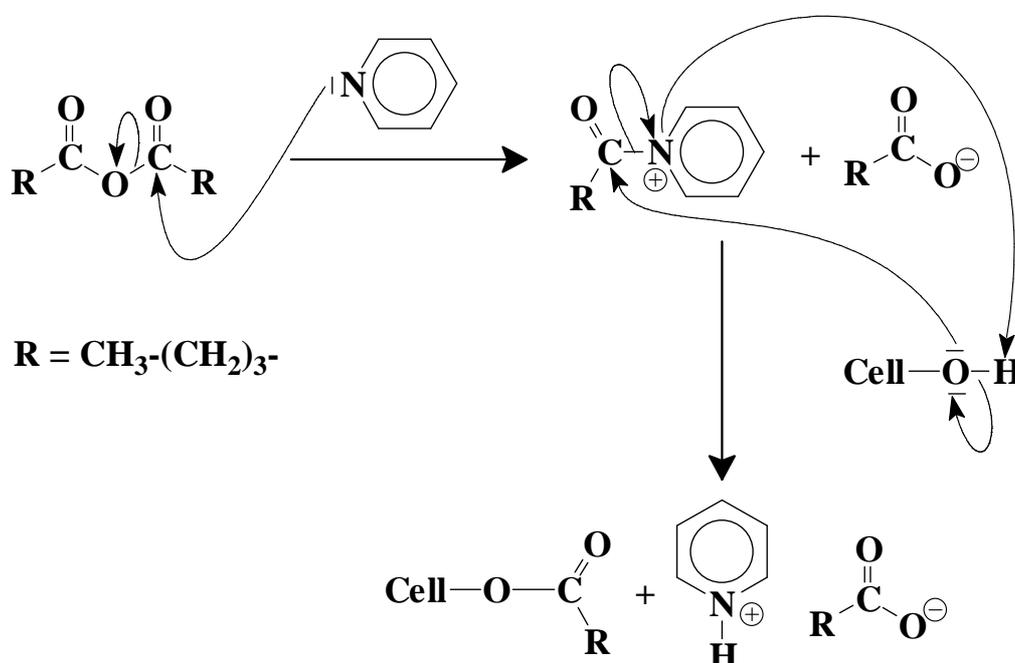


Figure 45 : Mécanisme partiel de l'acylation de cellulose par des anhydrides carboxyliques en présence de pyridine selon Tosh et Saikia.⁶⁴

Cette même réaction peut être menée en présence du chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique (TsCl) à la place de la pyridine.⁶⁵ Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride acétique, cette réaction peut être réalisée en l'absence totale de catalyseur.^{66,67} De façon

⁶¹ Y Shimizu ; A Nakayama ; J Hayashi, *Sen'i Gakkaishi*, 1993, **49**, 352-356.

⁶² JE Sealey ; G Samaranayake ; JG Todd ; WG Glasser, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 1996, **34**, 1613-1620.

⁶³ YU Shimizu ; A Nakayama ; J Hayashi, *Cellulose Chem. Technol.*, 1991, **25**, 275-281.

⁶⁴ B Tosh ; CN Saikia, *Trends in Carbohydr. Chem.*, 1999, **16-17**, 143-153.

⁶⁵ B Tosh ; CN Saikia ; NN Dass, *Carbohydr. Res.*, 2000, **327**, 345-352.

⁶⁶ OA El Seoud ; GA Marson ; GT Ciacco ; E Frollini, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 882-889.

similaire, Vaca-Garcia et coll.⁶⁸ ont réalisé la synthèse d'esters mixtes de cellulose par action d'un acide gras et d'anhydride acétique par utilisation de quantités catalytiques de HClO₄, comme l'indique la figure 46. Cette réaction a été réalisée en phase homogène et en phase hétérogène.

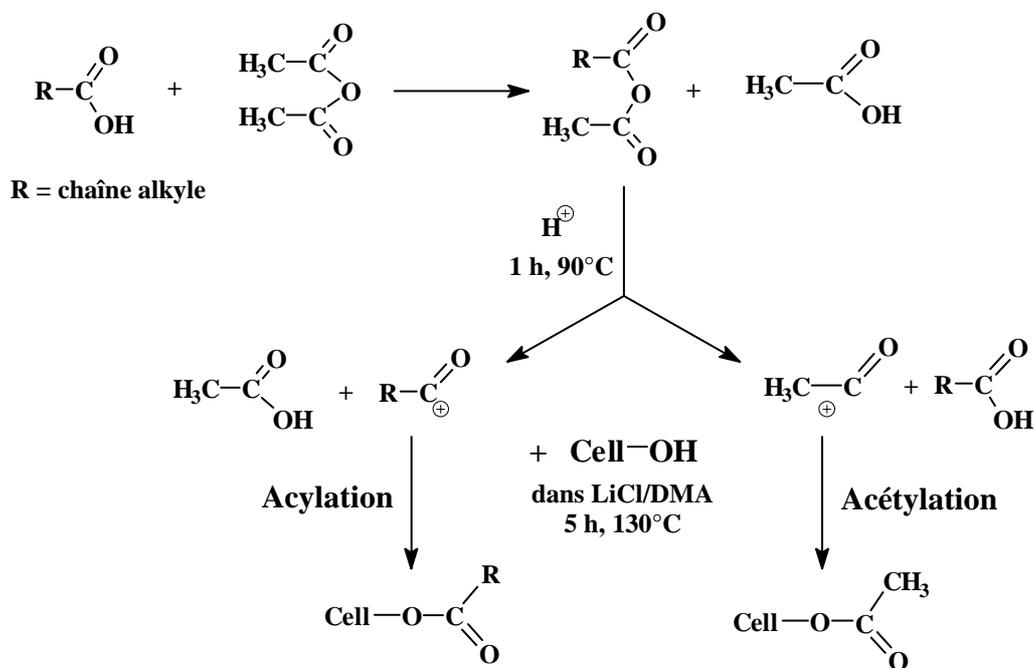


Figure 46 : Synthèse d'esters mixtes de cellulose en milieu acide selon Vaca-Garcia et coll.²⁵

Enfin, notons la synthèse enzymatique d'esters gras de cellulose par action d'acide laurique sur un diacétate de cellulose (dissous dans l'acétonitrile), en présence d'une lipase immobilisée, à 50°C pendant 4 jours.⁶⁹

I.3.4.3. Acylation de cellulose par des chlorures d'acides carboxyliques

En phase hétérogène ou homogène, la plupart des réactions d'acylation de la cellulose par les chlorures d'acides carboxyliques s'effectue en présence d'une base de type pyridine.⁷⁰ Comme dans le cas des anhydrides d'acide, la pyridine va fixer l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction (figure 47), en formant un chlorure de pyridinium.

⁶⁷ AM Regiani ; E Frollini ; GA Marson ; GM Arantes ; OA El Seoud, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 1999, **37**, 1357-1363.

⁶⁸ C Vaca-Garcia ; S Thiebaud ; ME Borredon ; G Gozzelino, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, **75**, 315-319.

⁶⁹ V Sereti ; H Stamatis ; E Koukios ; FN Kolisis, *J. Biotechnol.*, 1998, **66**, 219-223.

⁷⁰ a) P Wang ; BY Tao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **52**, 755-761. b) P Wang ; BY Tao, *J. Environmental Polym. Degrad.*, 1995, **3**, 115-119. c) C Gourson ; R Benhaddou ; R Granet ; P Krausz ; B Verneuil ; P Branland ; G Chauvelon ; JF Thibault ; L Saulnier, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 3040-3045.

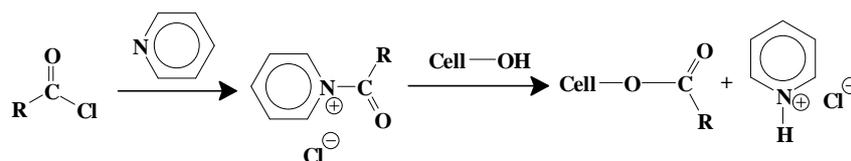


Figure 47 : Schéma réactionnel de l'acylation de cellulose par la procédure chlorure d'acide / pyridine.⁷⁰

D'autres méthodes d'obtention d'esters de cellulose par l'action de chlorures d'acides sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Méthodes d'acylation de cellulose par des chlorures d'acides récemment mises au point.

Chlorure d'acide	Phase	Mode de réaction	Catalyseur	Rendements (%)	Réf
Palmitique	Hétérogène	Chauffage classique Sous vide	Aucun	Non précisé	²³
Adamantanoïque	Homogène	Chauffage classique	TsCl	Non précisé	⁷¹
Laurique	Hétérogène	Micro-ondes	DMAP	17%	⁷²
Laurique	Homogène	Micro-ondes	DMAP	80%	⁷³

TsCl : Chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique ; DMAP : *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine.

I.3.4.4. Acylation de cellulose par transestérification

Cette dernière méthode est plus rarement utilisée pour la synthèse d'esters de cellulose. Elle est réalisée par action d'un ester d'acide carboxylique sur la cellulose. Heinze et coll.³² ont condensé des esters vinyliques sur la cellulose, avec des conversions presque maximales, comme le montre le figure 48. Cette réaction, bien qu'équilibrée, est déplacée vers l'ester en raison de l'élimination rapide de l'acétaldéhyde. Elle conduit à des substitutions quasi totales avec de très bons rendements (entre 70 et 90%).

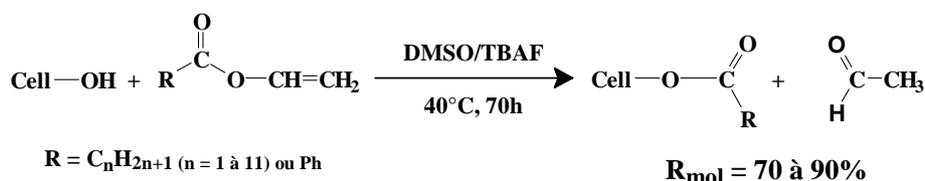


Figure 48 : Obtention d'esters de cellulose par transestérification selon Heinze et coll.³²

⁷¹ D Gräbner ; T Liebert ; T Heinze, *Cellulose*, 2002, **9**, 193-201.

⁷² C Gourson ; R Benhaddou ; R Granet ; P Krausz ; L Saulnier ; JF Thibault, *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie*, 1999, **2**, 75-78.

⁷³ C Satgé ; B Verneuil ; P Branland ; R Granet ; P Krausz ; J Rozier ; C Petit, *Carbohydr. Polym.*, 2002, **49**, 373-376.

Vaca-Garcia et coll.⁷⁴ ont réalisé des synthèses identiques à partir de laurate de méthyle ou d'huile de palmiste, en phase hétérogène, en présence d'une base (méthylate de sodium par exemple). Les substitutions dans ce cas sont d'environ 0,18 chaînes grasses par unité glucidique.

I.3.4.5. Méthodes de purification des esters cellulosiques

La littérature rend compte de trois méthodes pour la purification d'esters de cellulose :

- Le lavage des esters solides ; si la réaction se déroule en phase homogène, l'ester est préalablement précipité à l'eau. Le solide est lavé avec de l'eau (esters à courte chaîne)⁷⁵ ou avec un solvant organique comme le méthanol ou l'éthanol.^{41,76}
- La méthode par dissolution-précipitation ; dans le cas d'un ester gras, l'ester est dissous dans du chloroforme puis précipité avec du méthanol ou de l'éthanol. Cette manipulation est répétée plusieurs fois.^{70c,77}
- L'extraction au Soxhlet ; c'est la méthode la plus couramment rencontrée. Le solvant d'extraction utilisé peut être de l'eau dans le cas d'agents acylants à courte chaîne.⁶⁵ Dans tous les cas de longueur de chaîne, on peut utiliser du méthanol³⁰ ou un mélange d'éthanol et d'acétone.⁶⁸

I.3.4.6. Caractérisation des esters de cellulose

I.3.4.6.1. Le degré de substitution

Le DS est le nombre moyen de substituants fixés sur une unité anhydroglucose. Sa valeur est donc comprise entre 0 et 3. Dans le cas des esters carboxyliques de cellulose, il existe plusieurs méthodes de détermination du DS. Par volumétrie^{23,78,79}, l'ester de cellulose est saponifié, et la solution basique restante est dosée en retour, permettant ainsi d'appréhender le DS.

⁷⁴ C Vaca-Garcia, « *Étude de la réactivité de la cellulose et de déchets lignocellulosiques sur des acides gras et des esters d'acides gras en milieu hétérogène solide-liquide. Obtention de matériaux thermoplastiques et hydrophobes* », thèse de doctorat n°1379, INP de Toulouse, 1997, pp 222.

⁷⁵ CJ Malm ; JW Hench ; DL Kendall ; GD Hiatt, *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, 684-688.

⁷⁶ WG Glasser ; BK McCartney ; G Samaranayake, *Biotechnol. Prog.*, 1994, **10**, 214-219.

⁷⁷ C Satgé, « *Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides* », thèse de doctorat n° 43-2002, Université de Limoges, 2002, pp.211.

⁷⁸ GA Marson ; OA El Seoud, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 1355-1360.

⁷⁹ LB Genung ; RC Mallatt, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1941, **13**, 369-374.

Une autre méthode, apparentée à la volumétrie, consiste en l'aminolyse des alkanoates de cellulose par action de pyrrolidine, en présence de pyridine comme catalyseur, à 80°C. Les quantités d'alkylpyrrolidine sont ensuite déterminées par analyse en chromatographie phase gazeuse sur colonne OV-17 et, de cette façon, le DS est calculé.⁸⁰

La RMN du proton peut aussi être utilisée pour déterminer le degré de substitution dans le cas d'esters celluloses solubles dans les solvants organiques deutérés. Cette méthode est basée sur le rapport des intégrations des protons des chaînes greffées sur celles des protons glucidiques.⁶⁰

L'analyse élémentaire a aussi été utilisée pour la détermination du DS d'esters mixtes de cellulose.⁸¹

I.3.4.6.2. Autres caractéristiques des esters celluloses

I.3.4.6.2.1. Le degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) des esters de cellulose peut être déterminé par viscosimétrie. Elle est soit directement réalisée sur des esters celluloses,⁸² soit après saponification de ces esters et analyse de la cellulose résiduelle.²⁵ Il peut aussi être déterminé par chromatographie de perméation de gel directement sur les dérivés celluloses.⁵⁹

I.3.4.6.2.2. Caractéristiques thermiques

Deux caractéristiques thermiques des esters de cellulose sont couramment déterminées lors d'études du comportement de ces esters à l'augmentation de la température. La première est la température de transition vitreuse T_g , c'est-à-dire la température à laquelle un polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. C'est au-delà de cette température que le matériau est moulable. La deuxième est la température de décomposition T_d à partir de laquelle on observe la dégradation de ce polymère. Deux méthodes, entre autres, permettant l'analyse thermique des dérivés celluloses sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD). L'ATG permet de déterminer la température de dégradation T_d d'un composé et l'ATD est utilisée pour déterminer sa température de transition vitreuse T_g .

Ces deux caractéristiques thermiques sont dépendantes non seulement du type de chaîne greffée, mais aussi du DS. Pour ne citer que quelques exemples de ces données, le tableau 5

⁸⁰ G Samaranyake ; WG Glasser, *Carbohydr. Polym.*, 1993, **22**, 79-86.

⁸¹ C Vaca-García ; ME Borredon ; A Gasetá, *Cellulose*, 2001, **8**, 225-231.

⁸² CL McCormick ; PA Callais, *Polymer*, 1987, **28**, 2317-2323.

répertorie les valeurs, trouvées dans la littérature, de température de transition vitreuse T_g et de température de dégradation T_d pour des esters gras de cellulose.

Tableau 5 : Caractéristiques thermiques d'esters de cellulose.

Substituant	DS ^a	T_g (°C) ^b	T_d (°C) ^c	Réf
Undécylénate	0,47	Non précisé	211	83
	1,11		224	
Undécanoate	0,31	Non précisé	213	83
	0,59		253	
Laurate	2,99	75	Non précisé	74
	2,90	94	208	62
	2,47	160	Non précisé	74
	0,56	208	Non précisé	74
Myristate	2,80	114	208	62
Stéarate	2,80	Non précisé	215	62
	0,12	127	186	83
	0,19	Non précisé	203	83
Oléate	0,08	Non précisé	189	83
	0,14		191	
Eicosanoate	2,90	134	218	62
Cellulose	0	Non précisé	309	83

a - Degré de substitution ; b - Température de transition vitreuse ; c - Température de décomposition.

L'analyse comparative de ces résultats bibliographiques montre que, à degré de substitution équivalent, la température de dégradation augmente avec la longueur de la chaîne, tout comme la température de transition vitreuse. De même, à longueur de chaîne constante, lorsque le DS augmente, la température de décomposition des esters de cellulose augmente et la température de transition vitreuse diminue.

⁸³ P Jandura ; B Riedl ; BV Kokta, *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, **70**, 387-394.

II. Une méthode non conventionnelle d'estérification : l'activation micro-ondes

Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses recherches ont porté sur la réalisation de réactions chimiques par irradiation micro-onde. Ce mode d'activation est utilisé dans notre laboratoire, notamment pour la synthèse de films plastiques d'esters de cellulose.

II.1. Généralités

Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent le domaine de longueurs d'ondes compris entre les infra-rouges (1 cm) et les ondes radio (1m). Dans le cas d'une utilisation industrielle, médicale, scientifique et domestique, la fréquence attribuée aux micro-ondes par la législation internationale est de 2450 MHz (12,2 cm).

Les micro-ondes sont devenues, depuis quelques années, une méthode d'activation des réactions chimiques des plus efficaces. Leur utilisation est souvent faite en l'absence de solvants et la consommation en énergie par cette méthode est inférieure à celle faite lors d'un chauffage classique. Ces raisons font du rayonnement micro-ondes une méthode prometteuse dans le domaine de la chimie, et particulièrement en chimie dite « propre ».

Les propriétés macroscopiques de ces ondes sont tout d'abord leur propagation dans diverses atmosphères (azote, argon, air), sous vide ou sous pression, à travers différents matériaux tels le verre (le Pyrex®, le quartz) et les plastiques non polaires. Elles sont réfléchies par les métaux, comme par exemple les parois métalliques d'un four domestique, d'où un champ non homogène et l'apparition de points chauds et de points froids. Enfin, les molécules polaires, l'eau par exemple, absorbent les micro-ondes, entraînant un dégagement de chaleur intrinsèque à leur polarité.

II.2. Influence de l'application d'un champ électrique sur une molécule polaire

Lorsqu'un milieu polaire est soumis à un chauffage classique, l'orientation des molécules, sous forme de dipôles, est aléatoire (figure 49). Dans le cas de l'application d'un champ électrique continu, les molécules auront tendance à s'orienter, par polarisation

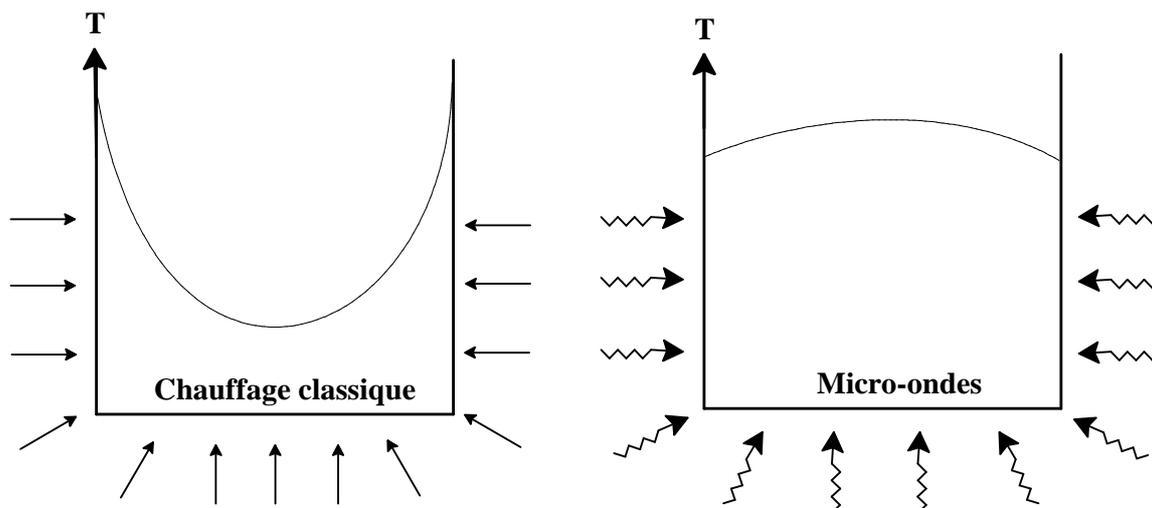


Figure 50 : Répartition de la température au sein d'un milieu réactionnel selon le mode d'activation.⁸³

Il découle, pour le chimiste, quatre avantages principaux :

- Sa rapidité,
- Une absence d'inertie (seul le produit est chauffé),
- Sa facilité d'utilisation (régulation précise de puissance, de temps de réaction),
- Un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse.

Dans le cas des solvants usuels, le moment dipolaire, caractéristique de la polarité du composé, est un bon indicateur des effets qu'aura l'application du rayonnement micro-ondes sur un solvant. En effet, si on prend le cas d'une irradiation de 600 W pendant une minute dans un four micro-ondes domestique, le DMF ($\mu = 10,8$ D) va subir une augmentation très rapide de température (jusqu'à 130°C) alors que des hydrocarbures tels l'hexane et l'heptane ou le tétrachlorure de carbone ($\mu = 0,0$ D) ne subiront aucune modification de température.

II.3. Les effets des micro-ondes

II.3.1. Effets du milieu réactionnel

Trois possibilités sont à envisager : les réactions en solvant polaire, en solvant apolaire ainsi que les réactions sans solvants.

- Dans le cas de réactions en solvant polaire, qu'il soit protique (alcool) ou aprotique (DMA, DMF...), la principale interaction micro-ondes/matière se fait avec le

solvant, ce qui induit une augmentation de température. Le transfert d'énergie se fait donc du solvant vers les réactifs. Dans ce cas, l'effet des micro-ondes sur les réactifs sera masqué par l'adsorption du rayonnement par le solvant. On parlera alors d'effet de solvant et les rendements de réaction seront proches de ceux obtenus par chauffage classique.

- Si le solvant utilisé est apolaire (hydrocarbures, CCl_4 ...), les molécules de solvant sont « transparentes » vis-à-vis du rayonnement et n'absorbent pas ou très peu les micro-ondes. Ainsi, si les réactifs sont polaires, ce sont eux qui absorberont le rayonnement et le transfert d'énergie se fera des réactifs au solvant. Le résultat de la réaction peut alors être différent entre micro-ondes et chauffage classique. Cependant, ces effets semblent être variables et dépendent de la réaction. Ainsi, aucune règle générale ne peut être définie.

- Enfin, l'effet micro-ondes peut être observé plus facilement lors de réactions réalisées sans solvants. Outre l'intérêt économique et écologique de cette absence de solvants, le rayonnement est, dans ce cas, absorbé exclusivement par les réactifs. Les réactions interfaciales, les réactions de transfert de phase et sur supports solides sont trois procédures qui, couplées à l'irradiation micro-ondes, ont conduit à des résultats probants.

II.3.2. Interprétation

De manière générale, plus les molécules sont polaires, plus l'effet micro-ondes sera important et donc plus grande sera la montée en température. Cependant, au cours de la réaction, la polarité du système peut varier selon le mécanisme réactionnel et, de ce fait, on observera une variation des effets micro-ondes.⁸⁵

Dans un mécanisme polaire, si la polarité du milieu augmente entre l'état initial et l'état de transition, alors on peut s'attendre à observer un effet micro-ondes. Si, durant la réaction, l'état de transition est plus stabilisé par les micro-ondes que l'état initial, alors la diminution d'énergie d'activation entraînera une augmentation de la réactivité (figure 51).

⁸⁵ L Perreux ; A Loupy, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 9199-9223.

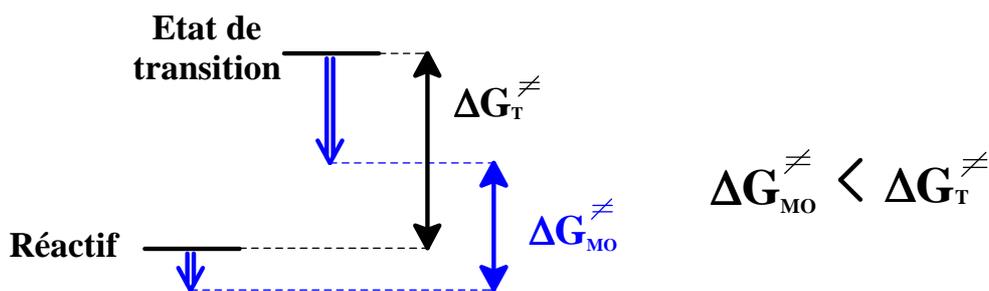


Figure 51 : Stabilisation relative des états de transition polaires par rapport à l'état initial pour un mécanisme polaire.⁸⁵ (ΔG_T^{\neq} : énergie d'activation par voie thermique ; ΔG_{MO}^{\neq} : énergie d'activation par micro-ondes)

De plus, l'effet micro-ondes sera moins important lorsque l'énergie d'activation sera faible (état initial et état de transition similaire) alors qu'il sera élevé lorsque l'état initial et l'état de transition seront différents (énergie d'activation élevée, figure 52).

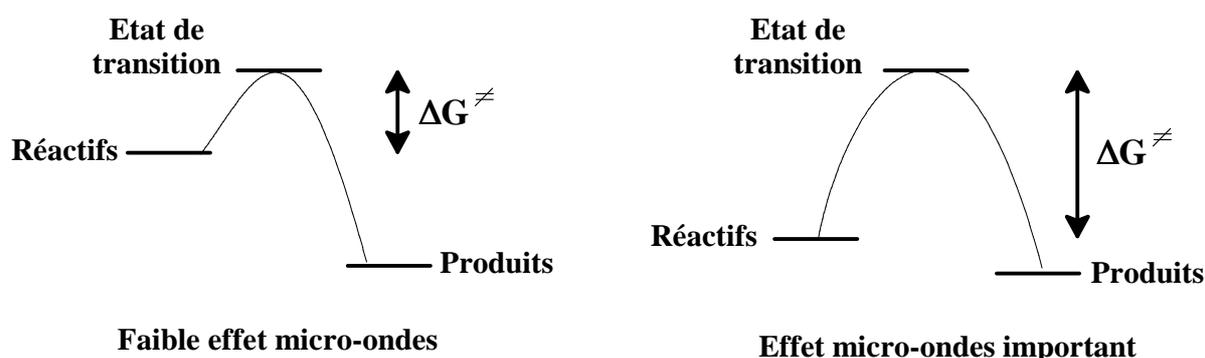


Figure 52 : Différence d'effet micro-ondes selon l'énergie d'activation.⁸⁵ (ΔG^{\neq} : énergie d'activation)

Enfin, l'activation des réactions par irradiation micro-ondes peut avoir un effet déterminant sur la sélectivité de ces réactions. Lorsqu'un réactif peut conduire à deux produits différents, c'est la formation de l'état de transition le plus polaire (et donc le plus stabilisé) qui sera favorisée. La réaction conduira donc préférentiellement au produit ayant comme intermédiaire cet état de transition.

Dans tous les cas, les micro-ondes vont favoriser préférentiellement les états de transition polaires et c'est pourquoi c'est un moyen efficace et économiquement intéressant d'obtenir des réactions performantes.

II.4. Les réacteurs micro-ondes

Il existe deux types de réacteurs micro-ondes : les réacteurs micro-ondes multimodes et les réacteurs micro-ondes monomodes.

- Les réacteurs multimodes sont composés d'un ou plusieurs magnétrons qui génèrent le rayonnement micro-ondes. L'onde se réfléchit sur les parois du four et forme ainsi un champ réparti de façon hétérogène dans la cavité (figure 53). Dans le cas des fours à micro-ondes domestiques, la puissance émise est constante mais le temps d'impulsion va varier selon la puissance voulue par la consigne (fonctionnement séquentiel). Ce type de réacteur a aussi son application en laboratoire, mais la puissance est dans ce cas variable selon la nécessité et délivrée de façon continue (exemple : réacteur micro-ondes Milestone Ethos 1600[®]).

Magnétron

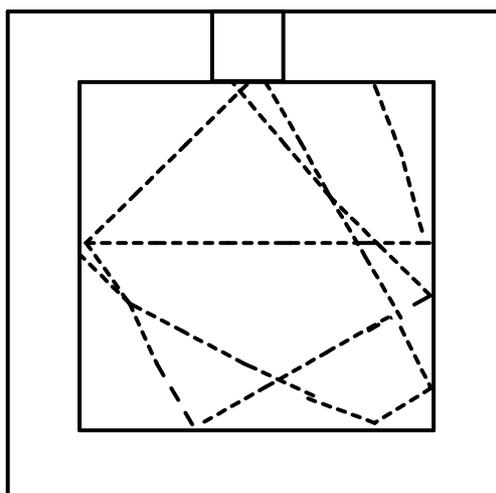


Figure 53 : Principe d'un réacteur micro-ondes multimode.

- Les réacteurs monomodes sont aussi constitués d'un magnétron émetteur des micro-ondes, mais cette fois elles sont focalisées sur l'échantillon à irradier par l'intermédiaire d'un guide d'onde. Cependant, pour que le chauffage soit homogène, il est nécessaire que la hauteur de l'échantillon soit inférieure ou égale aux dimensions du guide d'onde (figure 54). De plus, ce type de réacteur permet de réguler la puissance selon les besoins (exemple : réacteur micro-ondes Prolabo Synthewave 402[®]).

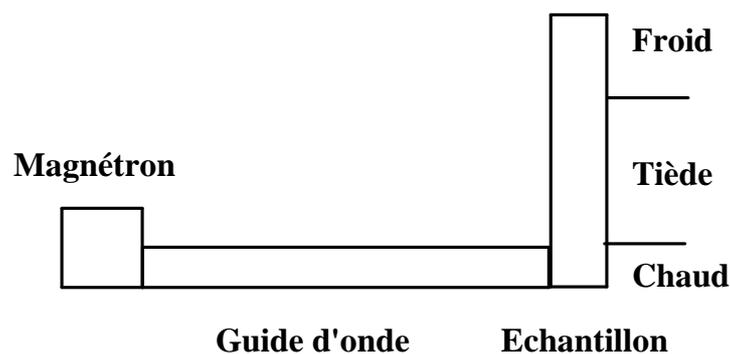


Figure 54 : Représentation d'un réacteur micro-ondes monomode.

II.5. Applications de la technologie micro-ondes en synthèse organique

De nombreuses réactions chimiques sont menées par activation micro-ondes. Les quelques exemples qui vont suivre ne sont qu'une très infime partie du panel de réactions possibles.⁸⁴

Parmi ces réactions, notons l'acétylation de l'ester méthylique de l'acide cholanique. Ce stéroïde a été converti en son triacétate en trois minutes par irradiation micro-ondes. Il a ensuite été désacétylé sélectivement par action d'acide méthanesulfonique ou *paratoluènesulfonique* (catalyseur) dans le méthanol, toujours par irradiation micro-ondes. Le produit obtenu est le 12 α -acétométhylcholate, composé monoacétylé (figure 55).⁸⁶

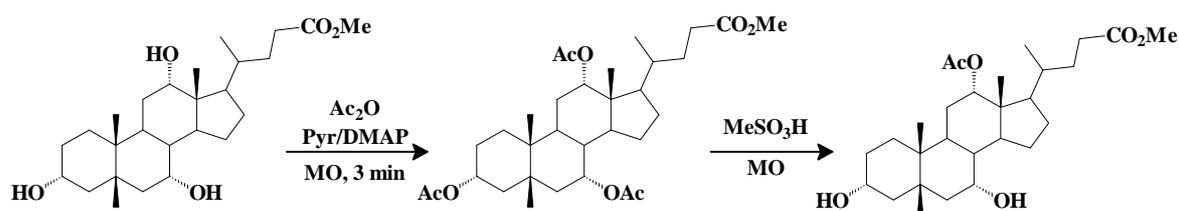
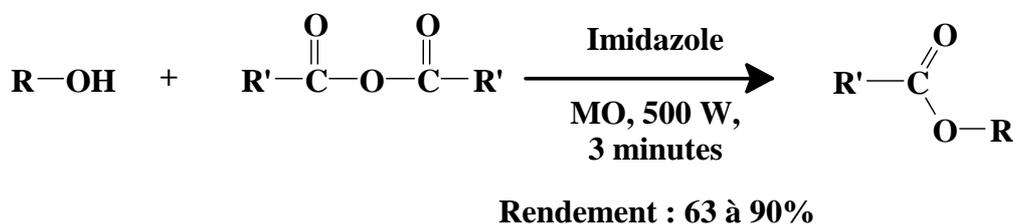


Figure 55 : Acétylation sélective de l'ester méthylique de l'acide cholanique par activation micro-ondes.⁸⁶

Les réactions d'acylation d'alcools primaires, secondaires et même tertiaires peuvent être réalisées en présence d'imidazole, par utilisation des micro-ondes. De bons rendements

⁸⁶ AK Bose ; MS Manhas ; SN Ganguly ; AH Sharma ; BK Banik, *Synthesis*, 2002, **11**, 1578-1591.

sont obtenus en seulement 3 minutes par utilisation de quantités stœchiométriques des différents réactifs (figure 56).⁸⁷



R : alcools primaire, secondaire, tertiaire ou phénol

R' : alkyle ou aryle

Figure 56 : Acylation d'alcools par micro-ondes selon Hirose et coll.⁸⁷

Dans le but de synthétiser des tensioactifs biodégradables, Loupy et coll.⁸⁸ ont réalisé de nombreuses réactions de glycosylation par activation micro-ondes, sur des glucides protégés, comme le montre la figure 57. Ces réactions ont été réalisées en absence de solvant.

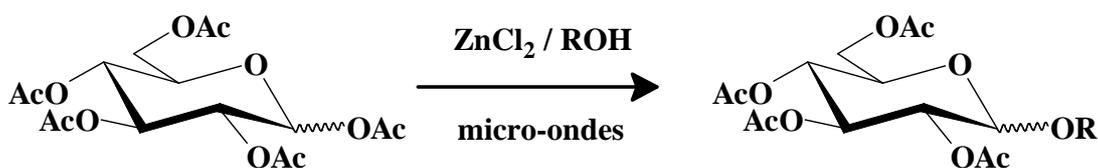


Figure 57 : Glycosylation par micro-ondes selon Loupy et coll.⁸⁸

Toujours en sucrochimie, ce mode de réaction a été utilisé pour réaliser la synthèse stéréosélective de C-glycosides à partir de lactones par réaction de Wittig.⁸⁹ Enfin, les micro-ondes sont depuis peu utilisées pour le fractionnement des différents constituants de substances végétales.⁹⁰

Pour achever cette liste non exhaustive d'utilisations des micro-ondes dans le domaine de la chimie, on peut noter la réalisation de la réaction de métathèse des alcènes accélérée par irradiation micro-ondes,^{91,92} cette réaction ayant une importance considérable en synthèse organique (voir partie 2).

⁸⁷ T Hirose ; BG Kopek ; ZH Wang ; R Yusa ; BW Baldwin, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1831-1833.

⁸⁸ C Limousin ; J Cléopax ; A Petit ; A Loupy ; G Lukacs, *J. Carbohydr. Chem.*, 1997, **16**, 327-342.

⁸⁹ Y Lakhri ; C Taillefumier ; M Lakhri ; Y Chapleur, *Tetrahedron Asym.*, 2000, **11**, 417-421.

⁹⁰ J Lundqvist ; A Jacobs ; M Palm ; G Zacchi ; O Dahlman ; H Stålbbrand, *Carbohydr. Polym.*, 2003, **51**, 203-211.

⁹¹ KG Mayo ; EH Nearhoof ; JJ Kiddle, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1567-1570.

⁹² C Yang ; WV Murray ; LJ Wilson, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1783-1786.

III. Résultats et discussion

Le processus général adopté pour la synthèse de films plastiques par acylation de cellulose est représenté sur la figure 58. La cellulose est dans un premier temps dissoute dans le système de solvant LiCl/DMA. Elle est ensuite acylée par le chlorure d'acide laurique et les esters de cellulose sont purifiés et le casting a été effectué par dissolution de l'ester dans un minimum de chloroforme suivie de l'évaporation de celui-ci à pression et température ambiante. Le film est enfin récupéré sur les parois du récipient.

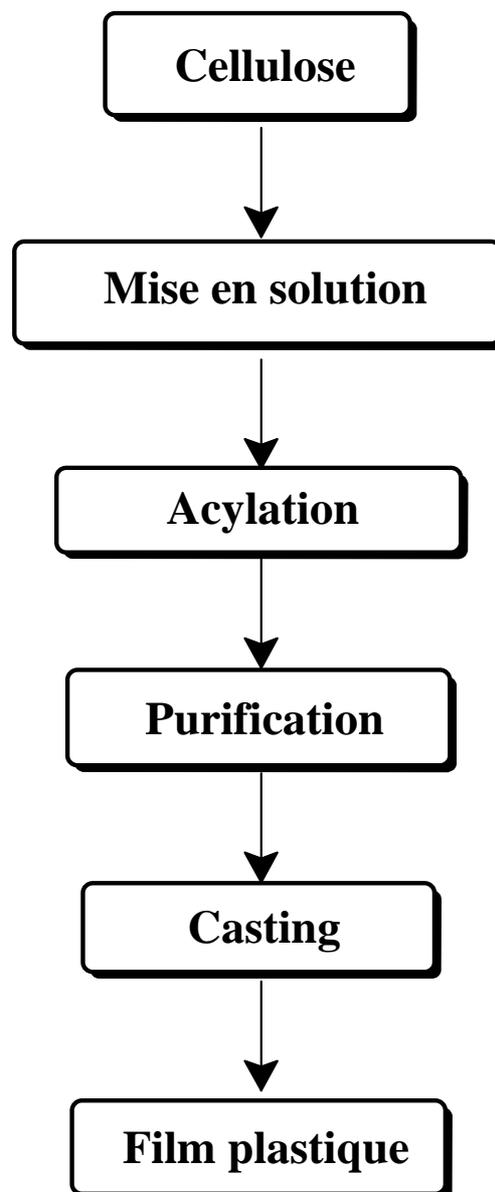


Figure 58 : Stratégie de synthèse adoptée pour l'obtention de films plastiques d'esters de cellulose.

III.1. Mise en solution de cellulose dans le système LiCl/DMA

III.1.1. Matériel initial

Deux types de cellulose ont été utilisés – la cellulose microcristalline commerciale et la partie cellulosique de la sciure de châtaignier.

La cellulose microcristalline nous a servi de substrat de référence. Elle a un diamètre de particules de 20 μm et un degré de polymérisation d'environ 200. Nous avons utilisé, dans un second temps, un matériel cellulosique brut, la sciure de châtaignier, qui contient 40 à 50% de ce polysaccharide. La sciure est un produit abondant, peu coûteux et qui constitue un déchet de scierie à l'heure actuelle peu valorisé. La cellulose de châtaignier a été obtenue à partir de la sciure par deux types de traitements (figure 59).

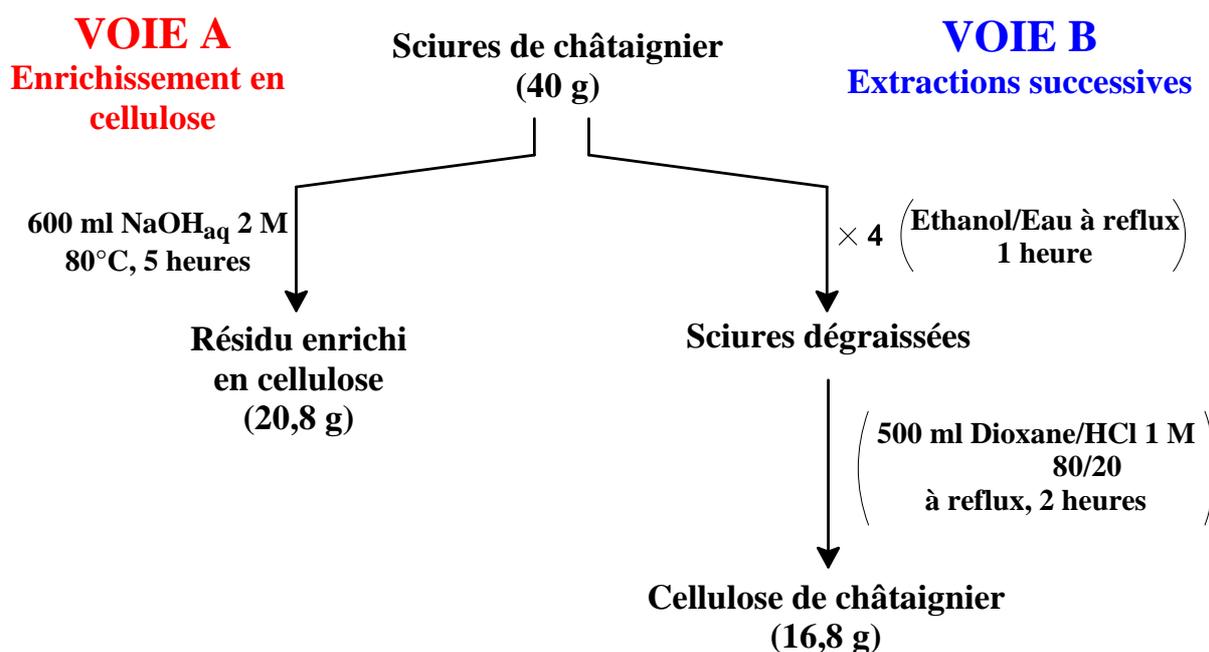


Figure 59 : Description des deux voies d'obtention de cellulose de châtaignier suivies dans ce travail.

- Le premier (voie A) est l'enrichissement en cellulose de l'échantillon par traitement alcalin : la sciure est soumise à l'action d'une solution de soude à 2 M, permettant la dissolution des hémicelluloses et des lignines (sous la forme d'alkali-lignines). Le résidu cellulosique obtenu par cette méthode représente 52% en masse des sciures de châtaignier. De par le traitement alcalin qu'elle a subi, la cellulose se trouve sous la morphologie de type II.

- Le deuxième traitement (voie B) consiste en des extractions successives des sciures. L'extraction des tannins et des graisses se fait par action d'un solvant éthanol/eau en proportions volumiques 80/20. Cette étape est suivie de l'élimination des lignines du résidu par acidolyse dans le dioxane. Il a été montré, dans de notre laboratoire,⁹³ que cette acidolyse permettait aussi l'élimination de la majorité des hémicelluloses. En effet, après acidolyse, si on effectue un traitement alcalin sur le résidu « holocellulosique », on n'extrait que très peu d'hémicelluloses (< 5% de la masse des sciures). Ce résidu « holocellulosique » est donc un résidu cellulosique quasiment pur et représente environ 42% des sciures de châtaignier.

Nous avons étudié l'influence de l'origine de la cellulose sur l'efficacité de la dissolution dans le système LiCl/DMA, ainsi que sur l'aspect des solutions de cellulose.

III.1.2. Dissolution de cellulose

III.1.2.1. Cellulose microcristalline

Dans un premier temps, nous avons appliqué le protocole adopté par Sjöholm et coll.²⁹ sur de la cellulose microcristalline. Cette méthode est basée sur des échanges de solvants eau/méthanol/DMA par trois mises en suspension successives du polysaccharide dans chaque solvant. Elle conduit à une solution limpide de cellulose. Nous avons ensuite cherché à diminuer le nombre de lavages au méthanol et DMA. Après l'abandon successif d'un lavage au méthanol et au DMA, puis de deux, la solution de cellulose résultante est toujours aussi limpide. La mise en suspension dans l'eau a ensuite été remplacée par un simple séjour de la cellulose au dessiccateur (sous vide, à température ambiante) pendant une heure, la solution de cellulose ayant toujours les mêmes caractéristiques apparentes. Enfin, des essais de solubilisation de la cellulose microcristalline dans le système de solvant LiCl/DMA ont été réalisés sans effectuer d'échange de solvants. Dans ce cas, la dissolution est faible. L'augmentation de la température (de 70 à 140°C) et l'allongement du temps d'agitation (de 4 à 48 heures) n'ont pas amélioré les résultats. Les échanges de solvants sont donc indispensables à la dissolution de la cellulose microcristalline. La solution de cellulose ainsi préparée a une concentration de 1 g pour 50 mL de solvant.

⁹³ C Moine ; V Gloaguen ; JM Gloaguen ; R Granet ; P Krausz, soumis à publication.

III.1.2.2. Cellulose de châtaignier

Dans le cas de la cellulose de châtaignier, une étude similaire a été réalisée pour les voies d'extraction A et B (figure 59).

Pour la cellulose de châtaignier obtenue par acidolyse dans le dioxane, la dissolution se fait selon le même protocole que pour la cellulose microcristalline. Elle n'est pas totale quel que soit le nombre d'échanges de solvants. Par contre, lorsque la solution est laissée sous agitation pendant une nuit à 100°C, on obtient une suspension beaucoup moins importante, la solution étant beaucoup plus visqueuse, de couleur marron foncée. Les conditions optimales de dissolution sont identiques à celles utilisées pour la dissolution de cellulose microcristalline, avec une température de dissolution un peu plus élevée.

L'application de ce protocole au cas de la cellulose obtenue par enrichissement alcalin de sciures de châtaignier, ne nous a pas permis d'obtenir de solution limpide de cellulose. La solution est, dans ce cas, beaucoup plus hétérogène que dans le cas précédent. De plus, après l'application de trois échanges de solvants au méthanol puis au DMA, d'une température de dissolution de 120°C pendant 48 heures, la solution obtenue est aussi hétérogène, visqueuse et marron qu'après un échange de solvant méthanol/DMA, pour une température et un temps de dissolution de 100°C pendant une nuit. Les conditions optimales pour ce type de cellulose sont donc les mêmes que dans le cas d'une cellulose de châtaignier obtenue par acidolyse dans le dioxane. Cependant, la suspension résiduelle est beaucoup plus importante dans ce cas.

Le résidu cellulosique issu de l'acidolyse de sciures de châtaignier dans le dioxane est donc beaucoup plus soluble dans le système LiCl/DMA que le résidu provenant de l'enrichissement en cellulose de ces mêmes sciures.

Nous pouvons trouver deux explications à cette différence de solubilité :

- La première est que l'action de la solution alcaline sur les sciures de châtaignier n'est pas assez efficace pour l'élimination des autres constituants du bois (en particulier des lignines) qui empêchent une plus grande solubilité du résidu.
- La seconde est que la cellulose obtenue par traitement alcalin est une cellulose de type II, reconnue pour sa stabilité supérieure à celle de la cellulose de type I, du fait de l'établissement d'un réseau plus dense de liaisons hydrogène.

Dans tous les cas, les solutions de cellulose sont utilisées telles quelles, sans filtration de la suspension.

III.2. Acylation de cellulose microcristalline

Un des systèmes utilisés pour cette réaction consiste en l'acylation de cellulose par le chlorure d'acide laurique, en présence de DMAP, par irradiation micro-ondes. Le déroulement de la réaction est décrit par la figure 60.

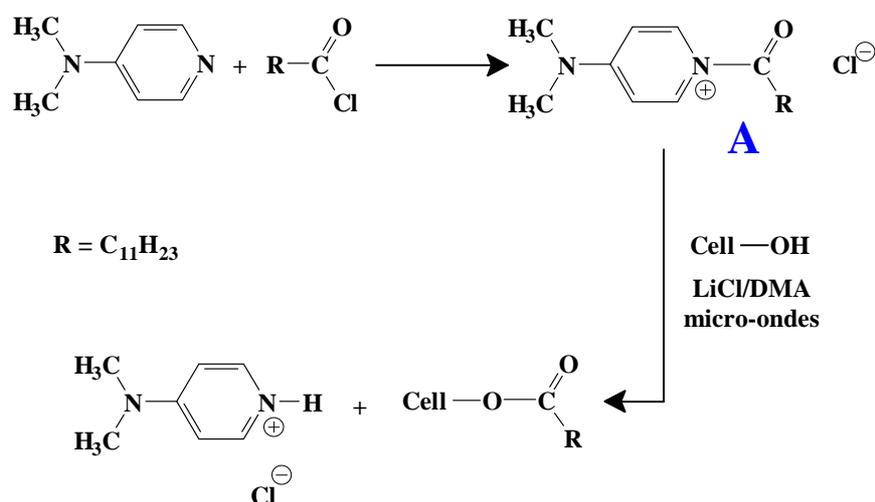


Figure 60 : Déroulement de la réaction d'acylation de cellulose par le chlorure d'acide laurique, en présence de DMAP, par irradiation micro-ondes.

Nous nous sommes attachés à améliorer les conditions de réaction et les systèmes de purification afin de diminuer l'emploi de réactifs et de solvants toxiques. Pour cela, il a tout d'abord été nécessaire d'analyser le rôle du DMAP. Ce composé est utilisé pour la catalyse de la réaction d'acylation par formation d'un complexe acylpyridinium (composé A, figure 60), plus réactif que le chlorure d'acide. Il est aussi utilisé pour la neutralisation de l'acide chlorhydrique formé durant la réaction. Cette étude a été réalisée dans un réacteur micro-ondes de laboratoire Synthewave 402[®], développant une puissance maximale de 300 W. Le programme utilisé est un asservissement en puissance de 300 W pendant une minute, avec une température de sécurité de 140°C (température au-delà de laquelle l'irradiation est stoppée). La température finale (mesurée à l'aide d'un thermomètre) observée dans le cas des manipulations qui suivront est comprise entre 110 et 140°C.

Les esters de cellulose ainsi synthétisés sont purifiés par la méthode précipitation-dissolution avec du méthanol et du chloroforme respectivement. Ils sont ensuite transformés en films plastiques. Cette étape correspond, comme nous l'indiquions en introduction, à la dissolution de l'ester dans du chloroforme suivie de l'évaporation de celui-ci à l'air libre et à température ambiante. Les films plastiques sont enfin récupérés sur les parois du récipient.

III.2.1. Influence du DMAP sur l'acylation de la cellulose microcristalline

L'activité catalytique du DMAP est caractérisée par la formation du sel représenté sur la figure 60 (composé A). Sa formation est observée lorsque l'on ajoute à froid le chlorure d'acide laurique à la solution de cellulose/DMAP. Il se présente sous la forme d'un précipité blanc et disparaît après quelques secondes d'irradiation micro-ondes. Après irradiation, l'ester de cellulose est récupéré et purifié par précipitation/dissolution avec du méthanol et du chloroforme respectivement. Pour évaluer l'influence du DMAP sur le degré de substitution (DS), nous avons fait varier la quantité de chlorure d'acide laurique de 2 à 10 éq. par unité glucidique (la concentration en cellulose étant maintenue constante), la quantité de DMAP étant fixée à 0,25 ou 0,5 équivalent. Les résultats sont reportés sur le tableau 6.

Tableau 6 : Résultats obtenus lors de l'acylation de cellulose (2 g/ 100 ml) en présence de DMAP, au bout d'une minute d'irradiation micro-ondes.

Quantité de chlorure d'acide	Quantité de DMAP					
	0,5 éq.			0,25 éq.		
	DS	R _{mass} (%) ^a	R _{mol} (%) ^b	DS	R _{mass} (%) ^a	R _{mol} (%) ^b
2 éq.	c			0,8 ^d	11	5
3 éq.	1,57	75	27	1,54	80	29
4 éq.	1,83	120	39	1,88	178	57
5 éq.	2,04	178	54	2,24	270	77
6 éq.	2,24	280	79	2,33	290	80
8 éq.	2,46	294	78	2,41	293	79
9 éq.	2,49	306	80	2,45	322	89
10 éq.	2,54	314	81	2,66	330	88

*a - rendement massique, rapport entre la masse de produit et la masse de cellulose de départ ;
b - rendement molaire, rapport entre le nombre de mole d'unité glucidique estérifiée (calculé en fonction du DS) et le nombre de mole d'unité glucidique de départ ; c - aucun produit n'a été isolé par précipitation ; d - DS calculé par volumétrie.*

Une première analyse des résultats montre qu'il n'y a pas de différences significatives de DS lorsque les deux concentrations en DMAP sont utilisées. De plus, il semble que le DS atteigne une valeur constante aux alentours de 2,5 pour des quantités de chlorure d'acide supérieures à 6 équivalents. La valeur théorique maximum de 3 n'a jamais été atteinte. La

raison de cette absence de trisubstitution peut être l'encombrement trop important des sites hydroxyles restants après des substitutions élevées (supérieures à 2,5). De plus, on n'observe pas de différence significative dans la variation des rendements de réaction, qu'ils soient massiques ou molaires. L'utilisation de 4 et 5 éq. de chlorure d'acide laurique donne de meilleurs rendements quand seulement 0,25 éq. de DMAP sont utilisés.

Des manipulations utilisant 2 éq. de chlorure d'acide laurique ont été réalisées. Cependant, aucun produit n'a été isolé lors de la phase de précipitation au méthanol. La réaction d'acylation a bien eu lieu, sinon la cellulose de départ précipiterait par ajout de méthanol. Le produit obtenu lors de cette réaction, de DS compris entre 0,3 et 1,5 reste en solution dans le mélange DMA/LiCl/méthanol. Ces esters n'ont donc pas pu être récupérés ni analysés.

Toutes ces remarques permettent de conclure que la quantité de DMAP n'a pas d'influence significative sur les caractéristiques des réactions (DS, R_{mass} , R_{mol}). Des films plastiques sont obtenus après dissolution des esters de cellulose dans du chloroforme et évaporation de ce dernier à pression atmosphérique et température ambiante. Ces films sont assez ductiles et résistants. Un exemple de film est représenté sur la figure 61.

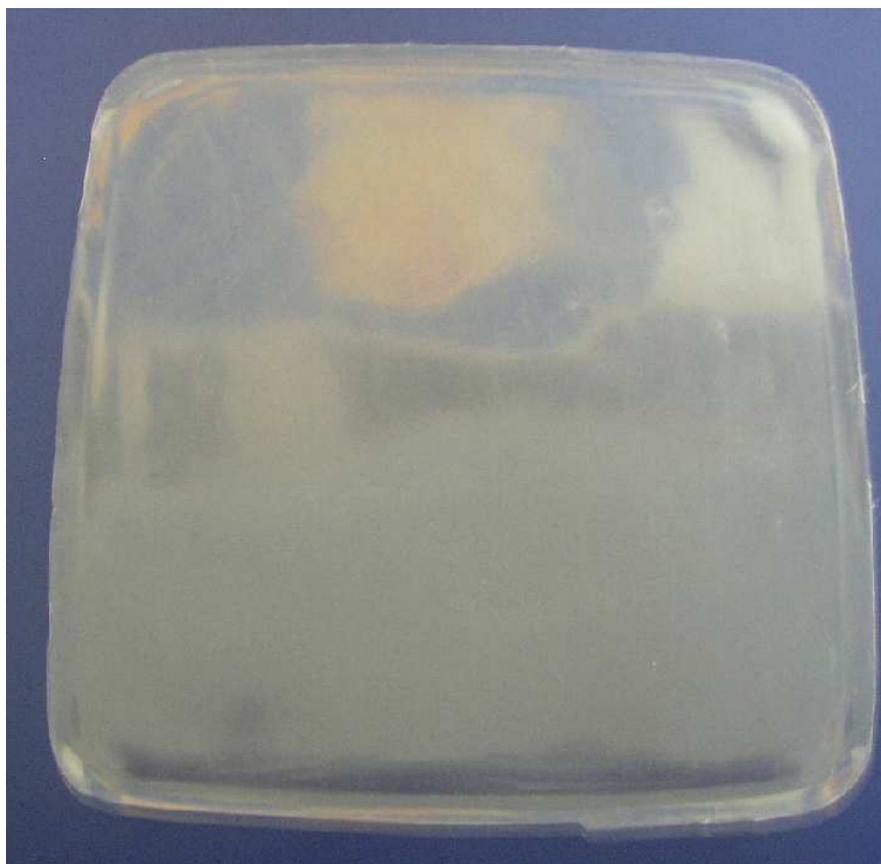


Figure 61 : Film plastique de cellulose obtenu en présence de DMAP.

Les mêmes conditions réactionnelles et la même méthode de purification que précédemment ont alors été utilisées pour réaliser cette étude sans catalyseur. Les évolutions du DS et des rendements massiques et molaires sont représentées par les figures 62a, b et c, mettant en parallèle les résultats obtenus en présence et en absence de DMAP.

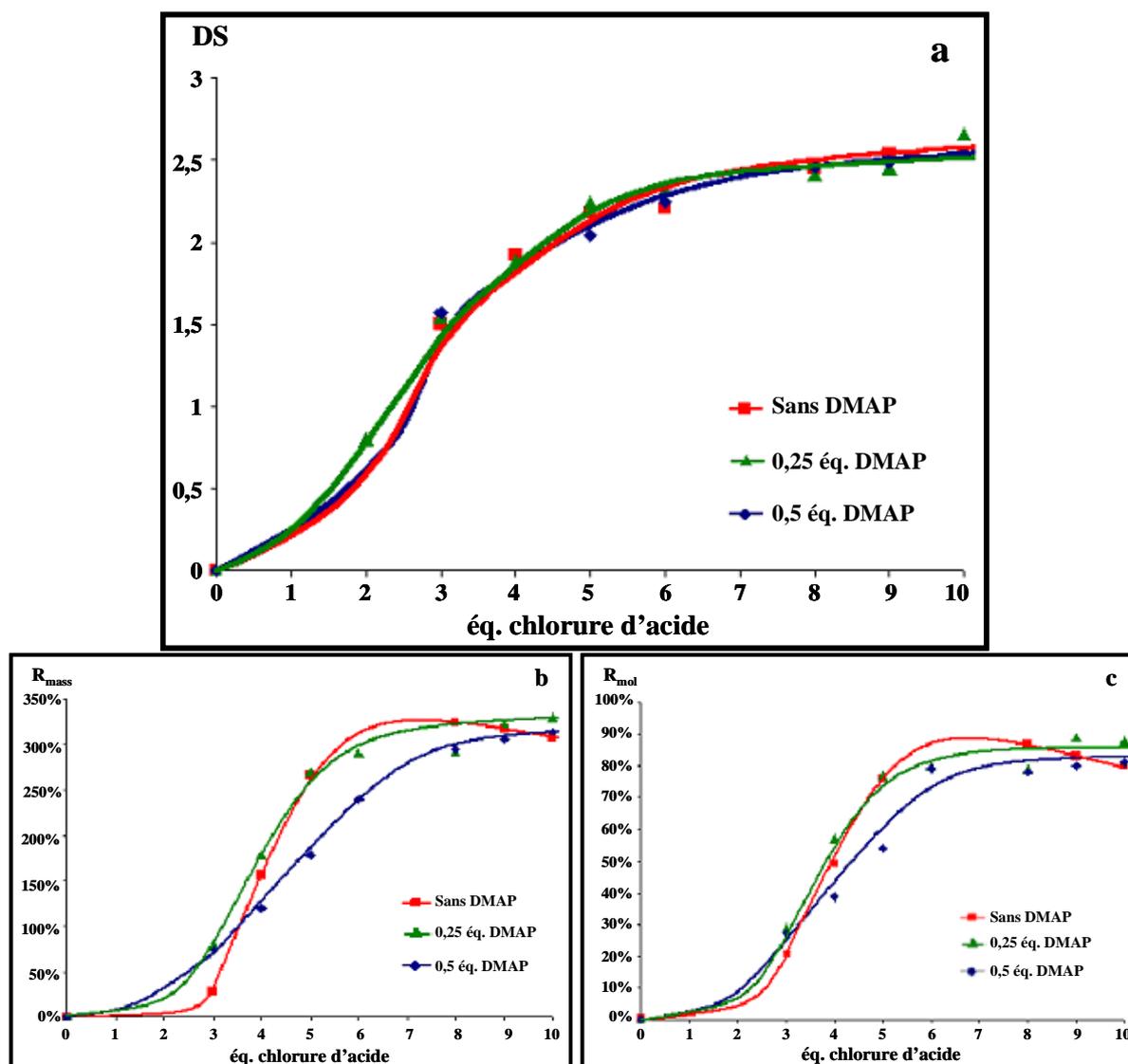


Figure 62 : Évolution des caractéristiques des réactions d'acylation de cellulose en présence de différentes quantités de DMAP (a - degré de substitution ; b - rendements massiques ; c - rendements molaires).

La figure 62a, ($DS = f(\text{éq. chlorure d'acide})$) démontre clairement que, contrairement à ce qui est couramment utilisé, le DMAP n'est pas indispensable pour catalyser l'acylation de la cellulose. Même si le sel acylpyridinium se forme, la différence de réactivité entre ce sel et le chlorure d'acide est trop faible pour que son utilisation ait une réelle influence catalytique. Si l'on examine les courbes 62b et 62c, on note qu'en absence de DMAP, les rendements massiques et molaires ont tendance à diminuer au-delà de 8 éq. de chlorure d'acide. Ceci peut

provenir de l'action de l'acide chlorhydrique libéré lors de l'estérification sans catalyseur. En effet, lors de l'utilisation de DMAP, une partie de cet acide est piégé grâce à l'activité basique de ce composé. Cet acide, en absence de DMAP, va hydrolyser les liaisons glycosidiques de la cellulose, entraînant une dégradation partielle du polymère (figure 63), les petits fragments étant éliminés lors de la purification.

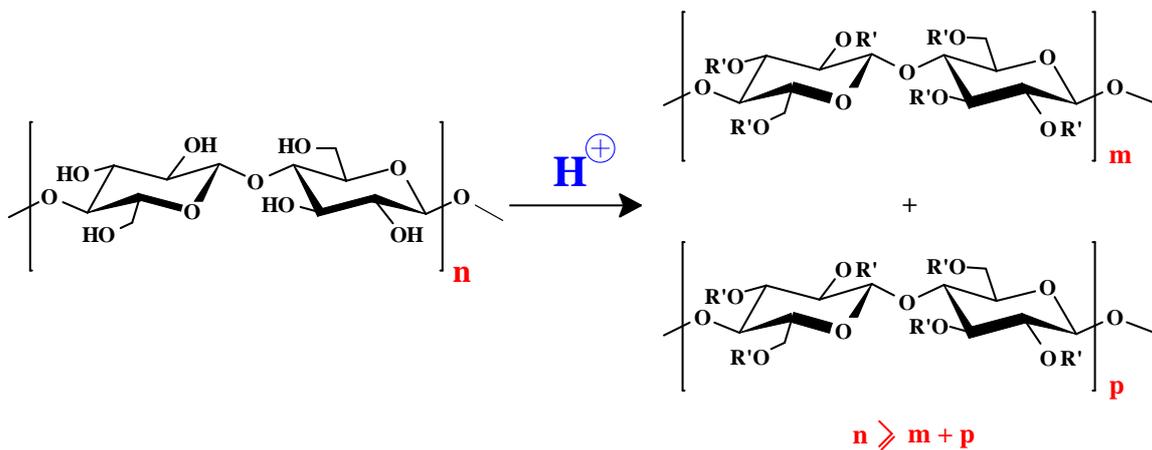


Figure 63 : Dégradation de la chaîne cellulosique par action de l'acide chlorhydrique.

Les films plastiques, obtenus selon le même mode opératoire que pour les esters de cellulose synthétisés en présence de DMAP (casting dans du chloroforme), sont d'aspect très fragile (figure 64). Cette faible ductilité est également due à la diminution du degré de polymérisation par hydrolyse acide.

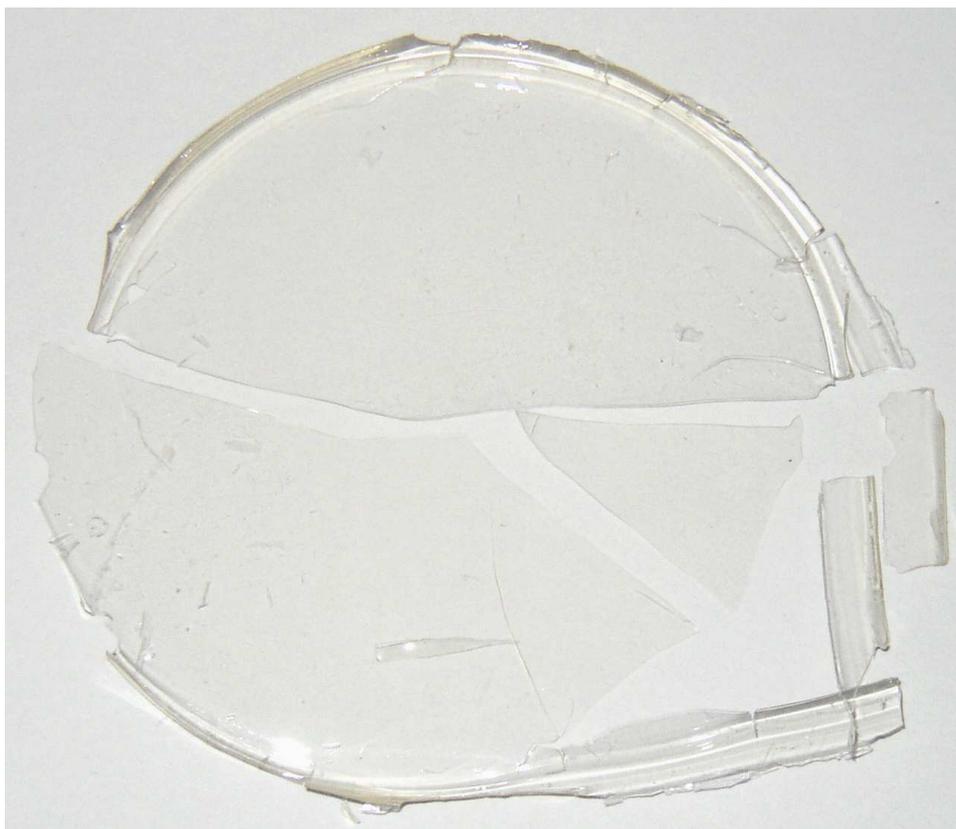


Figure 64 : Photographie d'un ester de cellulose synthétisé sans DMAP.

En conclusion, la présence de DMAP n'a pas d'influence significative sur le DS et les rendements en cellulose acylée, mais son absence altère les propriétés mécaniques des films plastiques d'esters cellulosiques obtenus après casting. Une entité basique semble nécessaire à l'obtention de films à propriétés mécaniques acceptables (cf page 87). C'est pourquoi plusieurs autres bases ont été testées.

III.2.2. Influence de la base utilisée au cours de l'acylation

Nous avons tout d'abord employé la tributylamine comme base organique en raison de sa température d'ébullition suffisamment élevée pour ne pas s'évaporer lors de l'irradiation micro-ondes ($T_{eb} = 215^{\circ}\text{C}$). Les bases inorganiques ont été choisies pour leur innocuité et leur abondance naturelle : il s'agit des carbonates de calcium et de sodium. De plus, leur réaction avec l'acide chlorhydrique entraîne la formation d'un sel, d'eau et de dioxyde de carbone, ces trois produits étant facilement éliminés durant la réaction ou pendant la purification.

Le protocole utilisé avec ces différentes bases consiste en la mise en suspension (pour les bases inorganiques) ou la dissolution (pour la tributylamine) de la base (3 équivalents par unité glucidique), puis en l'ajout du chlorure d'acide, l'irradiation micro-ondes et la purification. Avant l'activation, la solution de cellulose contenant la base est homogène dans le cas de la tributylamine et hétérogène dans le cas des carbonates de sodium et de calcium. L'activation micro-ondes montre une différence de température finale de réaction entre les solutions homogènes et hétérogènes. En effet, cette température est d'environ 100-110°C lors des réactions en présence de carbonates, et d'environ 130-140°C pour les réactions en présence de tributylamine. Les résultats de cette série d'expérimentations sont représentés par les figures 65a,b et c.

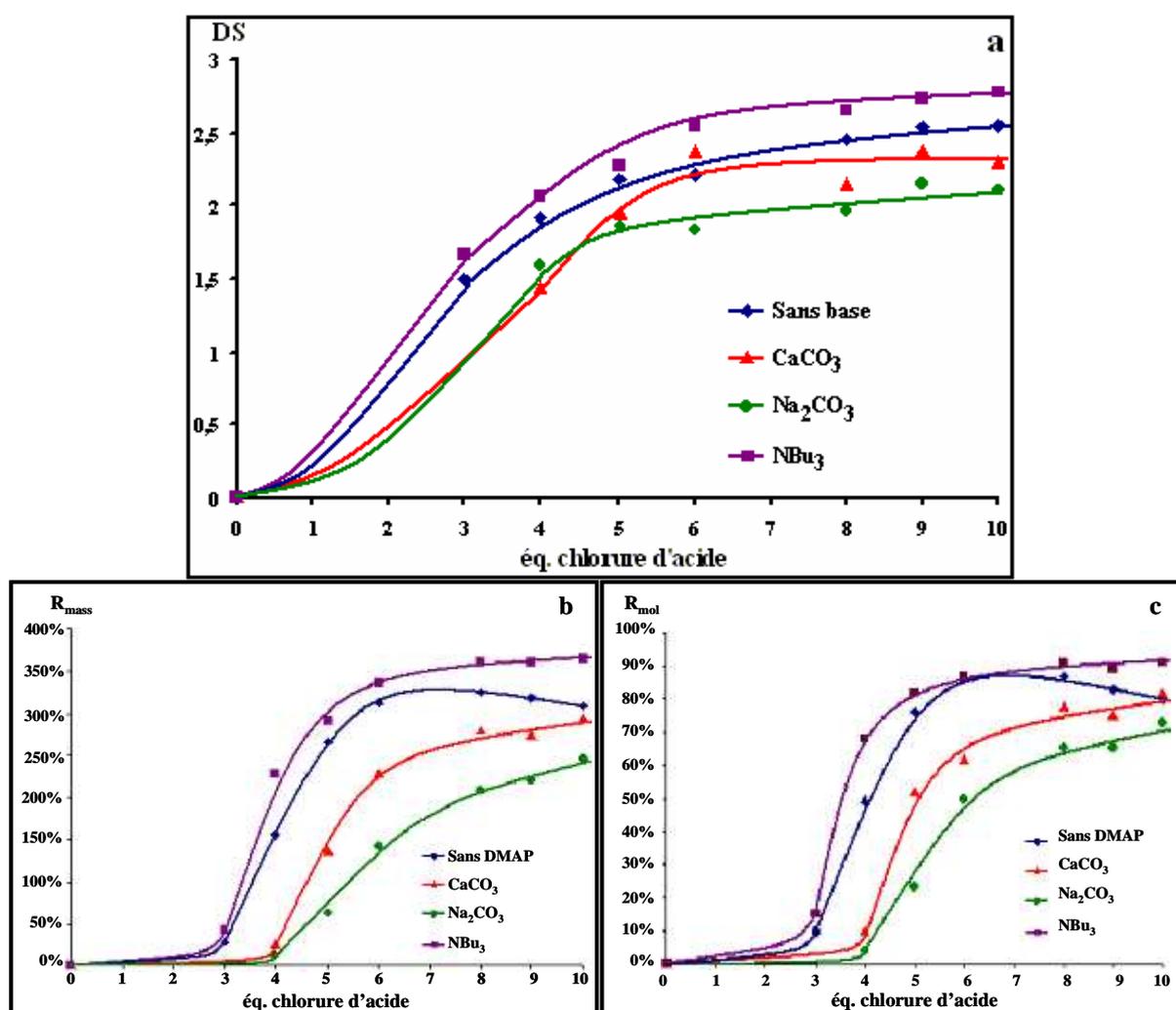


Figure 65 : Évolution des caractéristiques des réactions d'acylation de cellulose en présence de différentes bases (a - DS ; b - rendements massiques ; c - rendements molaire).

En analysant l'évolution du degré de substitution en fonction du nombre d'équivalents de chlorure d'acide laurique, on observe que les DS obtenus en présence de tributylamine sont

légèrement supérieurs à ceux obtenus sans base. Les esters de cellulose synthétisés en présence de carbonates ont des DS inférieurs à ceux obtenus en présence de bases organiques, vraisemblablement en raison de l'hétérogénéité du milieu réactionnel. En effet, la solution cellulose/tributylamine/chlorure d'acide est homogène avant réaction. Pour les expériences menées en présence de DMAP, elle est hétérogène puis homogène, et hétérogène dans le cas des carbonates. Cette variation de l'homogénéité du milieu réactionnel induit une variation de la température de fin de réaction. Celle-ci est inférieure dans le cas des carbonates à celle des réactions en présence de DMAP, elle-même inférieure à celle des réactions en présence de tributylamine. De plus, en présence des carbonates, l'action de l'acide chlorhydrique va entraîner la production d'anhydride carbonique et d'eau, leur évaporation impliquant une perte d'énergie et donc une diminution de la température de réaction. Globalement, les degrés de substitution des esters de cellulose synthétisés en présence de bases organiques sont supérieurs à ceux obtenus en présence de carbonates.

Les mêmes remarques peuvent être faites sur les rendements de ces réactions. Dans le cas des rendements massiques, la masse de produit obtenu est toujours plus grande dans le cas des bases organiques que des bases inorganiques. L'évolution de cette masse atteint un palier aux alentours de 360% dans le cas de l'utilisation de tributylamine, mais reste dans une phase de croissance dans le cas des bases inorganiques. Cette remarque est aussi valable pour les rendements molaires. Cette différence de rendement peut être expliquée par la différence de purification. En effet, la purification des esters de cellulose synthétisés en présence des bases inorganiques passe par une étape de filtration supplémentaire pour l'élimination du carbonate en excès.

Si on compare les deux bases inorganiques, on remarque que les caractéristiques des réactions sont toujours supérieures dans le cas du carbonate de calcium. Cette différence est due à la granulométrie fine de carbonate de calcium. En effet, le carbonate de calcium que nous avons utilisé se présente sous la forme d'une poudre très fine et très facilement dispersée dans le milieu réactionnel. Au contraire, le carbonate de sodium (poudre plus grossière) va créer des zones de températures plus faibles et donc l'acylation aura moins lieu.

Les esters de cellulose obtenus par cette méthodologie sont convertis en films plastiques, comme précédemment, par leur dissolution dans du chloroforme et évaporation de celui-ci. Ces plastiques sont aussi ductiles et manipulables quelle que soit la base utilisée. La figure 66 représente un film plastique synthétisé en présence de carbonate de calcium.



Figure 66 : Film plastique obtenu après acylation de cellulose microcristalline en présence de carbonate de calcium.

En conclusion, le catalyseur n'est pas indispensable à l'acylation de cellulose mais l'emploi d'une base est nécessaire à l'obtention de films plastiques ductiles. Les deux composés basiques les plus prometteurs sont les carbonates de calcium et de sodium puisqu'ils sont naturels et non polluants.

III.3. Acylation de cellulose de châtaignier

III.3.1. Influence du mode d'activation

L'acylation de cellulose de châtaignier a été effectuée de la même façon pour les substrats obtenus par les voies d'extraction A et B (figure 59). Des études d'estérification

dans un four micro-ondes domestique, dans un réacteur de laboratoire Synthewave 402[®] ou par chauffage classique ont été réalisées sur ces celluloses, en présence d'un équivalent de DMAP (tableau 7).

Tableau 7 : Comparaison des caractéristiques des réactions d'acylation des deux types de cellulose de châtaignier.

	Éq. chlorure d'acide	Conditions réactionnelles	Mode d'activation	R _{mass} %	DS	R _{mol} %
Cellulose enrichie par action de solution de soude (voie A, figure 59)	6	5 h, 100°C	classique	130	2,8	33
	8	5 h, 100°C	classique	138	2,8	35
	6	3 min, 180 W	domestique	106	2,8	26
	6	1 min, 300 W	Synthewave [®]	110	2,5	29
	10	1 min, 300 W	Synthewave [®]	115	2,8	28
Cellulose délignifiée par le mélange Dioxane/HCl (voie B, figure 59)	6	5 h, 100°C	classique	232	2,6	60
	6	2,5 min, 180 W	domestique	227	2,3	64
	6	3 min, 180 W	domestique	239	2,5	63
	10	2,5 min, 180 W	domestique	220	2,7	54
	10	1 min, 300 W	Synthewave [®]	226	2,6	59

La sciure de châtaignier délignifiée au dioxane conduit à des résultats tout à fait comparables quel que soit le mode d'activation. L'application d'un chauffage classique apporte des résultats similaires à ceux obtenus par activation micro-ondes.

Pour la cellulose enrichie, les réactions micro-ondes conduisent à des résultats identiques. Par contre, l'utilisation d'un chauffage classique à 100°C pendant 5 heures conduit à des esters de cellulose avec des rendements massiques et molaires supérieurs à ceux obtenus par irradiation micro-ondes. Cette augmentation de rendement peut être expliquée par le temps de réaction très long appliqué dans ce cas. En effet, une partie de la cellulose qui n'est pas dissoute va réagir à l'interface solide-liquide. L'ester de cellulose va alors se dissoudre dans le solvant de réaction. Cet ester sera récupéré en même temps que l'ester résultant de la réaction avec la partie cellulosique en solution (figure 67).

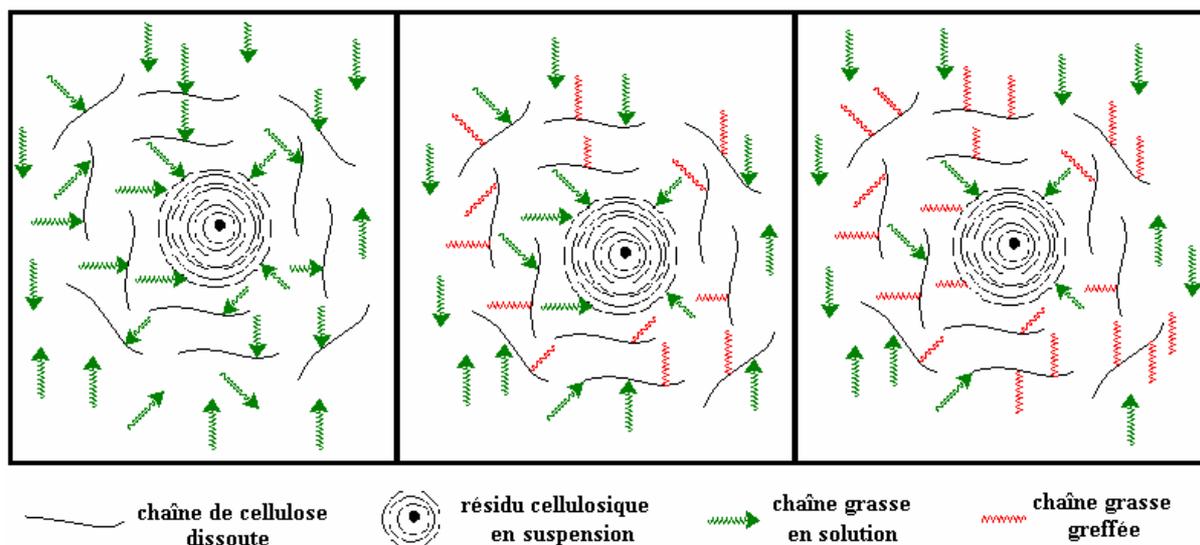


Figure 67 : Schéma de la modification de cellulose de châtaignier.

Dans le cas d'une cellulose enrichie, on utilisera donc une méthode d'activation de la réaction d'acylation par chauffage classique, puisqu'elle présente l'avantage de donner de meilleurs résultats. En revanche, l'utilisation d'un réacteur micro-ondes est tout à fait adaptée à la synthèse d'esters de cellulose de châtaignier obtenu par délignification.

D'un autre point de vue, la comparaison des comportements des deux types de cellulose vis-à-vis de l'acylation, dans les mêmes conditions, sont très différentes. La cellulose issue du traitement au dioxane conduit à des rendements d'estérification deux fois plus importants que ceux obtenus lors de l'acylation du deuxième type de cellulose. Cette différence de rendements peut être attribuée à la différence de solubilité des deux types de cellulose dans le solvant LiCl/DMA. En effet, les rendements molaires d'environ 30% dans le cas de la cellulose enrichie, et de 60% dans le cas de la cellulose délignifiée, montrent que la réaction touche deux fois plus de molécules de cellulose dans le deuxième cas.

Nous avons donc choisi, pour l'étude du rôle du DMAP, d'utiliser la cellulose de châtaignier obtenue après délignification des sciures par acidolyse dans le dioxane.

III.3.2. Influence du DMAP

Comme pour l'étude de l'acylation de cellulose microcristalline, nous avons étudié la variation des caractéristiques (DS , R_{mass} et R_{mol}) des réactions d'acylation de cellulose de châtaignier obtenue par acidolyse dans le dioxane. En premier lieu, les variations de degré de substitution et des rendements de cette réaction ont été étudiées en fonction du nombre

d'équivalents de chlorure d'acide, en présence d'un équivalent de DMAP. Ces résultats sont illustrés par les courbes suivantes (figure 68).

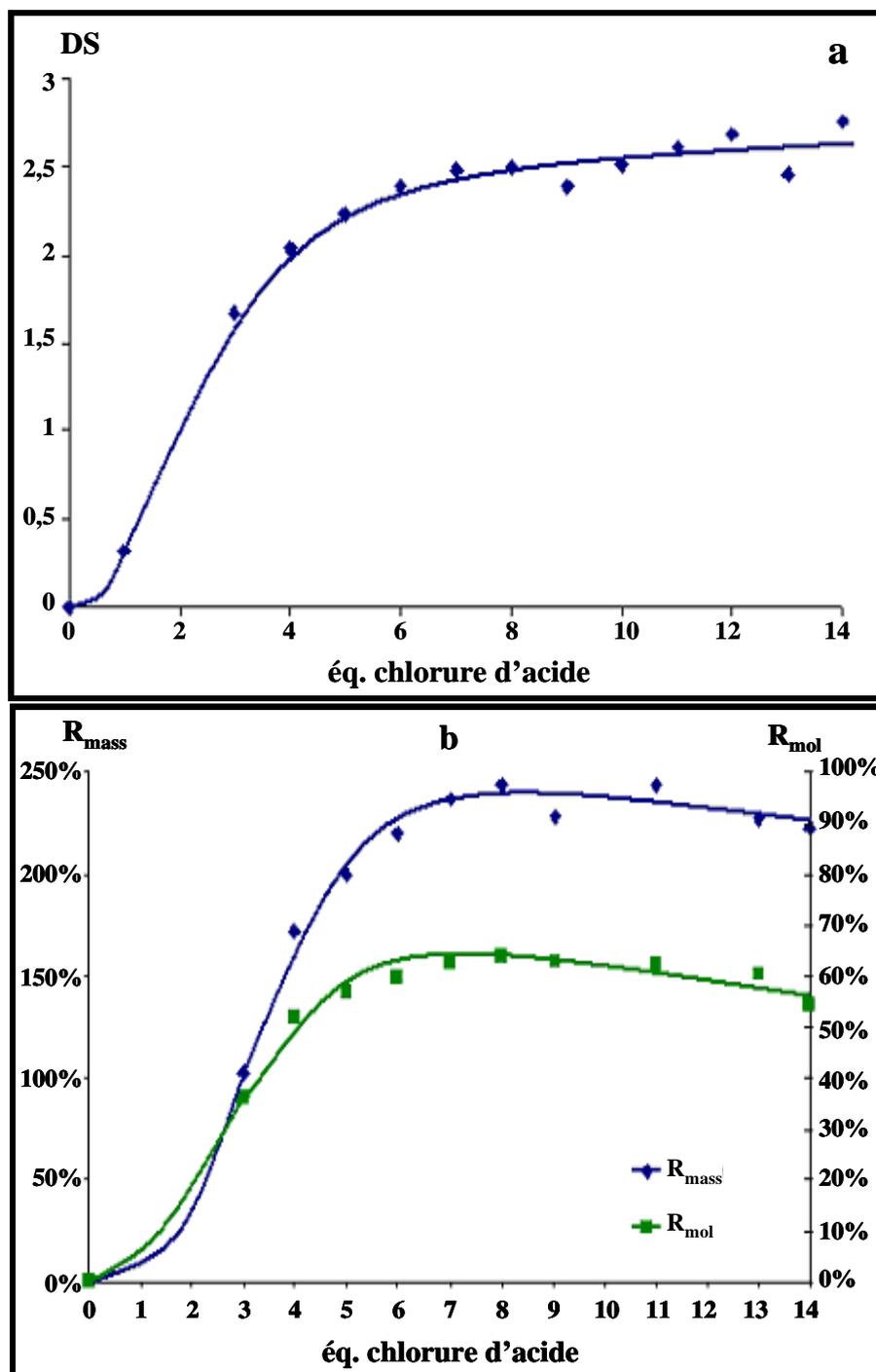


Figure 68 : Évolution du degré de substitution (a) et des rendements massiques et molaires (b) en fonction du nombre d'équivalents de chlorure d'acide utilisés lors de la réaction, en présence d'un équivalent de DMAP.

L'évolution des caractéristiques des réactions est en accord avec celle obtenue pour la cellulose microcristalline commerciale.

L'étude de l'influence du DMAP sur l'évolution de la réaction a été réalisée en présence de 4, 5 et 6 éq. de chlorure d'acide laurique qui, comme nous l'avons vu pour la cellulose modèle, correspondent aux quantités minimales nécessaires à l'obtention de films plastiques (figure 69).

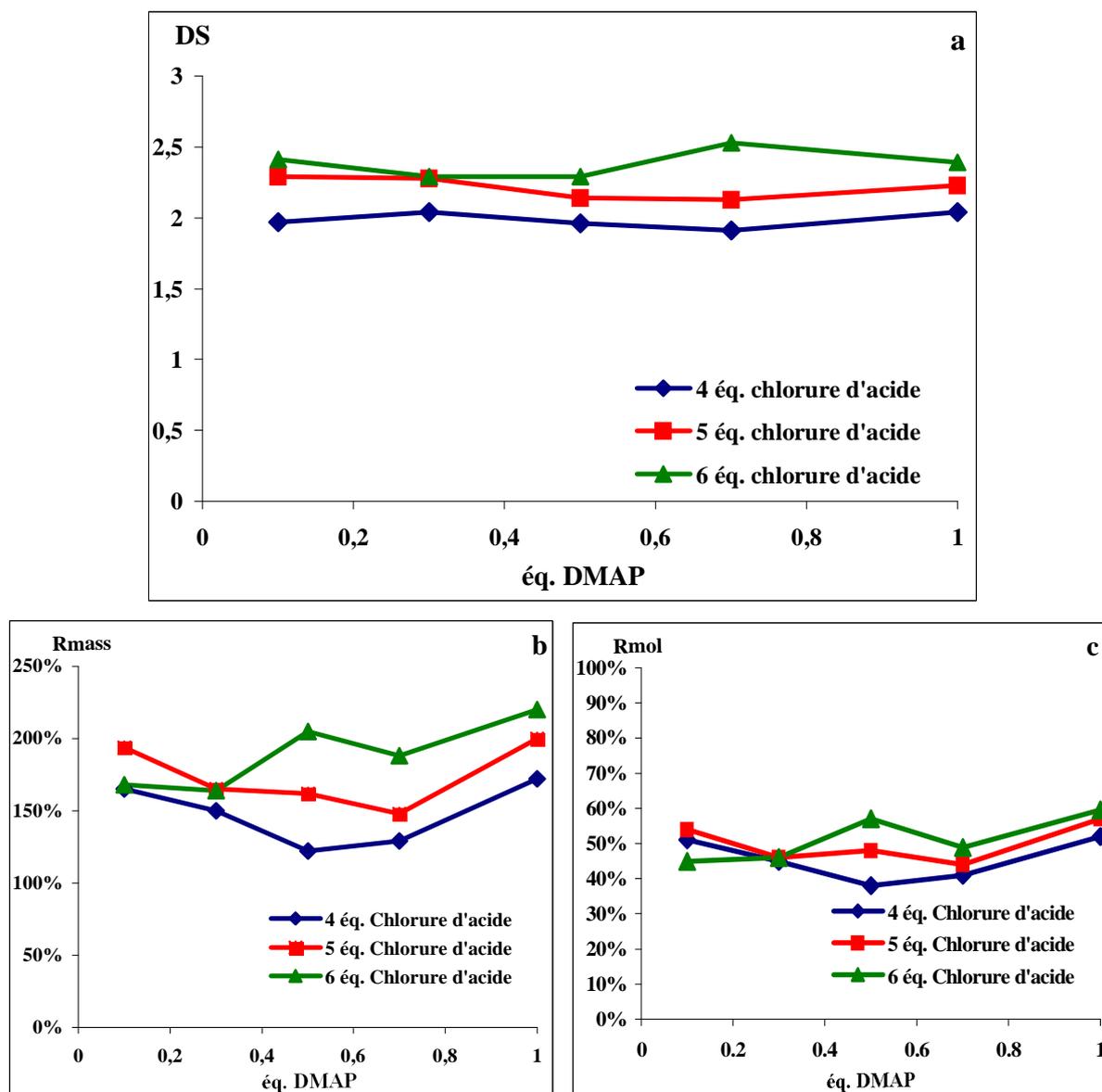


Figure 69 : Évolution du degré de substitution (a) et des rendements massiques (b) et molaires (c) en fonction du nombre d'équivalent de DMAP utilisé lors de la réaction.

Comme dans le cas de la cellulose microcristalline, le DMAP n'a pas d'influence sur les caractéristiques des réactions. Ceci nous a incité à étudier l'évolution du DS et des rendements obtenus en absence totale de DMAP. Ces réactions ont été réalisées en présence de 0 à 12 équivalents de chlorure d'acide laurique. Les résultats obtenus (figures 70a et 70b) sont comparés à ceux obtenus en présence de DMAP.

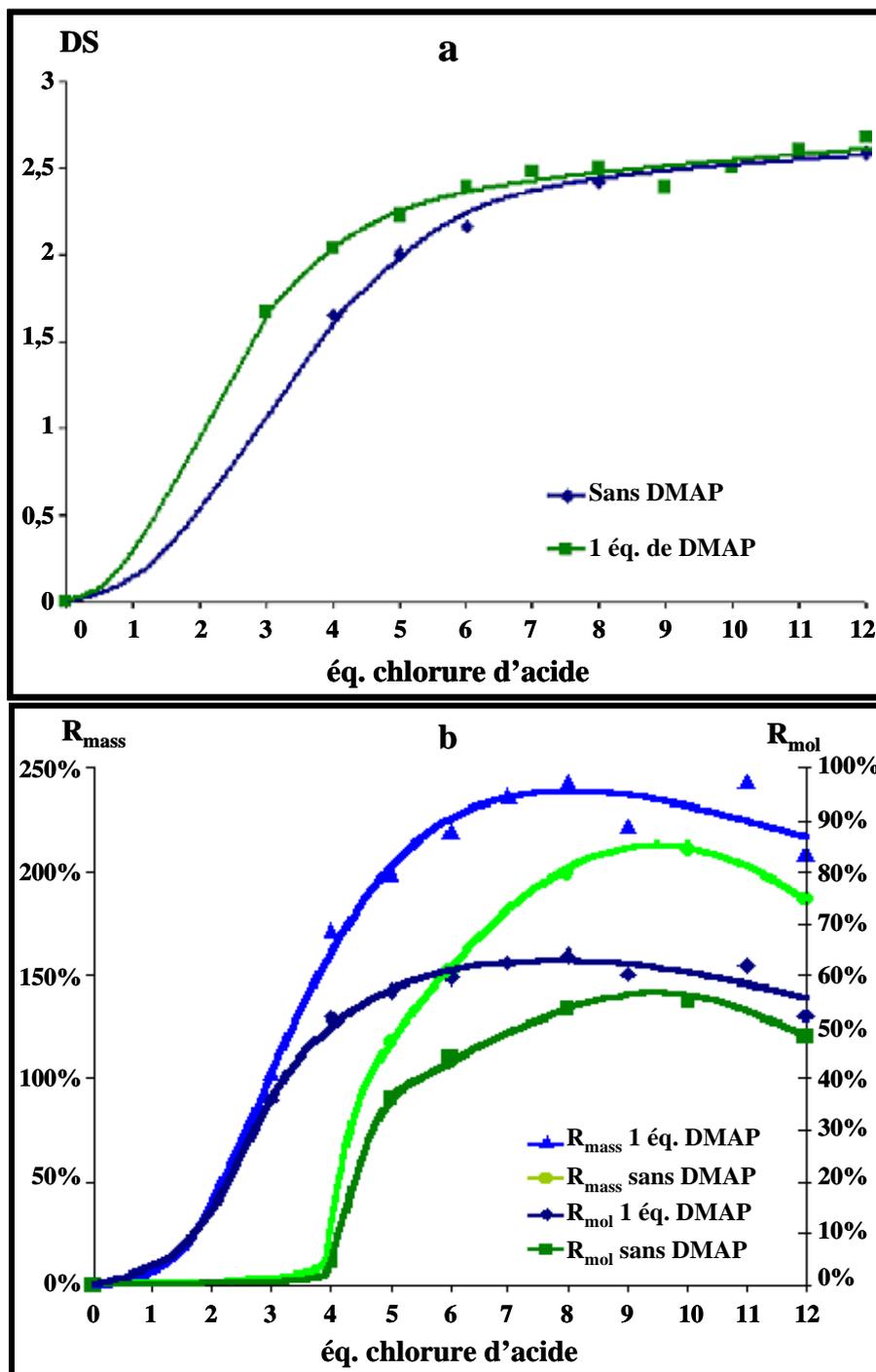


Figure 70 : Résultats obtenus pour l'acylation de cellulose de châtaignier en présence ou non de DMAP (a - variation de DS ; b - variation des rendements massiques et molaires).

Dans ce cas encore, les profils de variation des résultats sont identiques à ceux obtenus pour les mêmes réactions dans le cas de la cellulose microcristalline. Ici aussi, les films plastiques obtenus après acylation sans DMAP sont très cassants alors que ceux synthétisés en présence de cette base sont plus ductiles. Ceci tend à appuyer notre hypothèse d'hydrolyse acide destructrice.

Pour que cet acide n'endommage pas ces esters de cellulose lors de leur formation, nous avons, comme dans le cas de la cellulose commerciale, réalisé l'acylation de cellulose de châtaignier en présence de carbonate de calcium ou de carbonate de sodium en remplacement du DMAP.

III.3.3. Influence des carbonates de calcium et de sodium sur l'acylation de cellulose de châtaignier

En appliquant la méthode mise au point pour la cellulose microcristalline, il était intéressant d'étudier l'effet des deux bases inorganiques – le carbonate de calcium et le carbonate de sodium (figure 71).

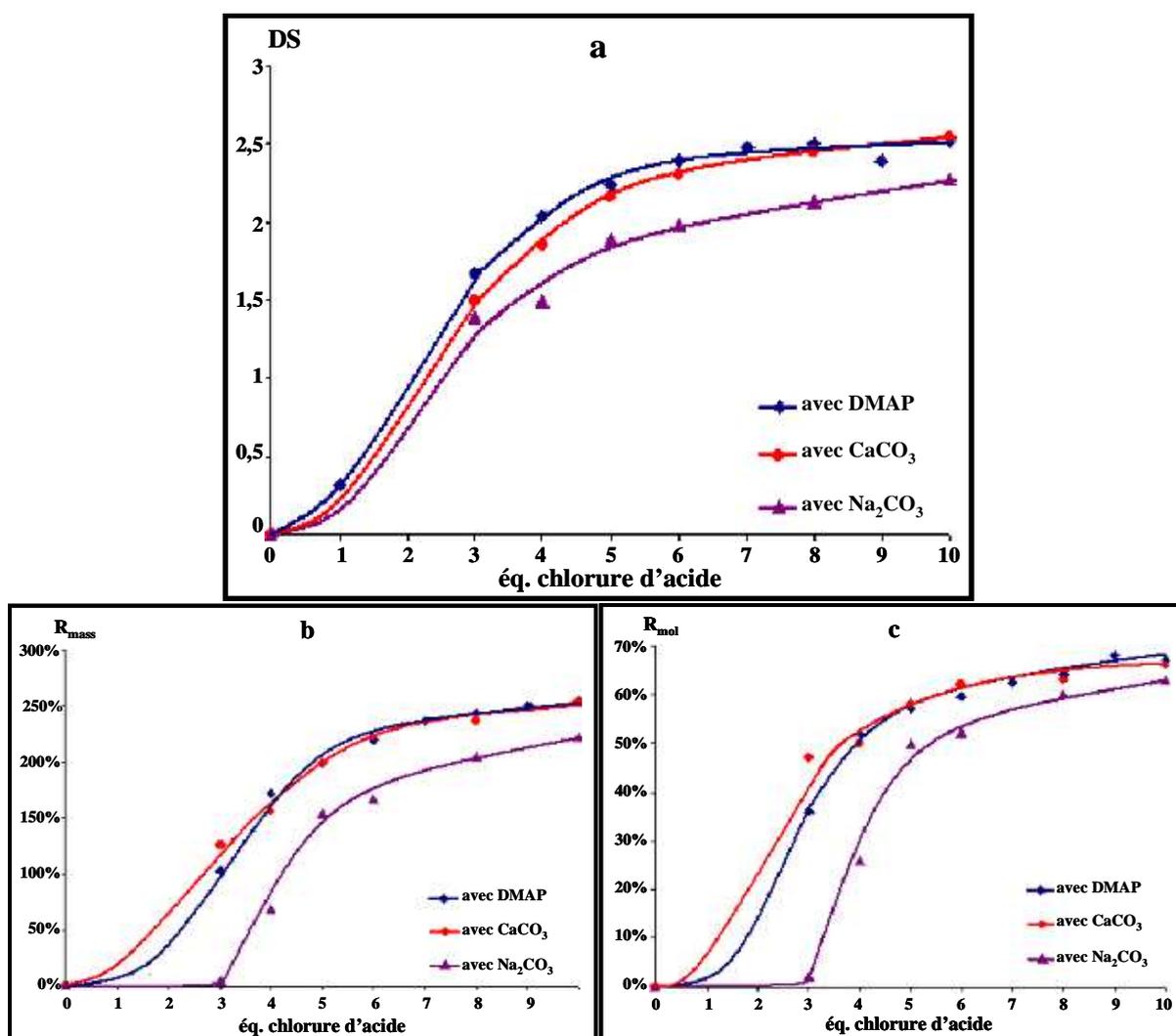


Figure 71 : Évolution des caractéristiques des réactions d'acylation de cellulose en présence de différentes bases.

Ces courbes montrent que le DS et les rendements molaires sont tout à fait identiques qu'on utilise du DMAP ou du carbonate de calcium comme base. Ce comportement différent de celui de la cellulose microcristalline est dû au fait que, dans le cas de la cellulose de châtaignier, il est nécessaire lors de la purification des esters, de filtrer la partie non soluble dans le chloroforme (résidu en suspension dans le LiCl/DMA n'ayant pas réagi, et le carbonate). Cette filtration est donc susceptible d'entraîner une perte de masse dans les deux cas.

En comparant les deux bases inorganiques, on arrive à la même conclusion que pour la cellulose microcristalline, c'est-à-dire que les caractéristiques des réactions en présence de carbonate de calcium sont supérieures à celles obtenues par utilisation de carbonate de sodium. Quant aux plastiques obtenus après casting dans du chloroforme, ils ont le même aspect dans tous les cas. Comparés aux esters de cellulose microcristalline, ils sont plus colorés en raison de la présence de traces de composés phénoliques (figure 72).



Figure 72 : Film plastique de cellulose de châtaignier de DS = 2,2 synthétisé en présence de carbonate de calcium.

III.4. Mise au point d'une nouvelle méthode de purification

La méthode de purification par précipitation-dissolution est une méthode très efficace puisqu'on n'observe plus, par RMN, de traces d'impuretés dans les esters. Cependant, elle nécessite l'utilisation de grandes quantités de solvants. En effet, pour 1 g de cellulose (50 mL de solution), 250 mL de méthanol sont nécessaires à la première précipitation, puis 50 mL de chloroforme et 200 mL de méthanol pour le deuxième cycle dissolution-précipitation, soit un total de 500 mL de solvants toxiques par gramme de cellulose, uniquement pour la purification. D'autres méthodes de purification existent, notamment la méthode d'extraction au Soxhlet, mais elle utilise aussi des solvants tels que le méthanol ou l'éthanol.

Nous nous sommes alors attachés à mettre au point une nouvelle méthode de purification. Le méthanol est remplacé par une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium pour isoler le chlorure d'acide en excès sous la forme de sel d'acide hydrosoluble. Cette nouvelle méthode a été appliquée à la purification d'esters de cellulose synthétisés en absence de DMAP, et sans base, à partir de cellulose microcristalline dissoute.

L'ester de cellulose a tout d'abord été précipité immédiatement après sa synthèse par une solution aqueuse de NaHCO_3 , puis le précipité est filtré. Le filtrat est une solution aqueuse de tensioactifs (laurate de sodium), très difficile à filtrer sur papier car elle entraîne le colmatage rapide du papier filtre. Après filtration, le précipité est lavé à deux reprises par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Puis ce même précipité a été lavé abondamment à l'eau chaude pour éliminer le sel d'acide et la solution basique résiduelle. L'ester de cellulose a été placé au dessiccateur afin d'éliminer les traces d'eau pouvant nuire au casting. Enfin, cet ester est converti en film plastique lors du casting.

Afin de vérifier l'efficacité de cette méthode de purification, l'ester de cellulose a été redissous dans du chloroforme puis reprécipité par ajout de méthanol. Après filtration, on récupère le filtrat que l'on évapore à sec. Cette expérience nous a montré que l'ester ne contenait pas d'impuretés. La méthode mise au point ici est donc tout à fait adaptée à la purification de ces esters de cellulose. Nous avons alors étudié l'influence de la méthode de purification sur les caractéristiques de la réaction (DS , R_{mass} et R_{mol}), pour des synthèses en absence de DMAP et de base (figure 73).

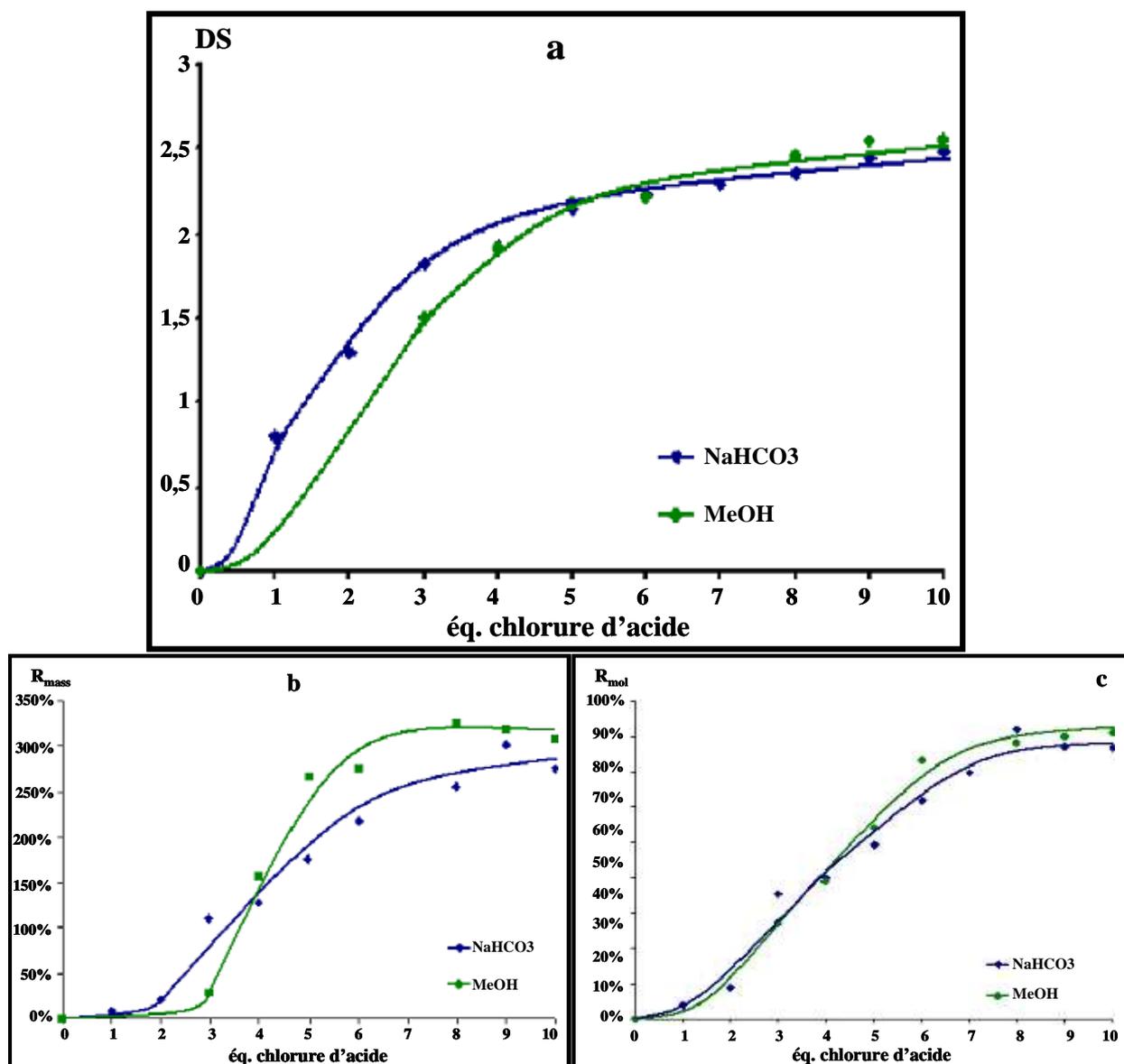


Figure 73 : Influence du traitement de purification sur l'évolution du DS (a), des rendements massiques (b) et molaires (c) de la réaction d'acylation de cellulose.

Ces résultats montrent que ce traitement n'influence pas la variation de degré de substitution de l'ester de cellulose. En revanche, l'analyse de la variation des rendements massiques montre qu'une quantité non négligeable d'ester de cellulose n'a pas été récupérée durant la purification. Ceci est dû à la méthode de filtration. La perte de produit a pu, par la suite, être réduite par l'utilisation de douilles à Soxhlet en cellulose, permettant une filtration rapide et efficace de l'ester de cellulose. Ce phénomène est aussi accompagné d'une diminution des rendements au-delà de 8 équivalents de chlorure d'acide, due à l'hydrolyse partielle du polysaccharide (par l'acide chlorhydrique libéré lors de la réaction). Cette diminution prouve aussi que l'hydrolyse se produit au cours de la réaction et non au cours de la purification dans le cas du processus précipitation-dissolution. En effet, durant cette

purification, le chlorure d'acide est transformé en ester méthylique et libère de l'acide chlorhydrique, potentiellement capable d'hydrolyser la cellulose.

Nous avons également étudié l'influence du traitement de purification sur les caractéristiques de réaction dans le cas de l'utilisation de bases inorganiques (CaCO_3 , Na_2CO_3). Les résultats dans ce cas sont identiques à ceux obtenus précédemment. Cependant, le carbonate de sodium présente un avantage sur le carbonate de calcium : il est soluble dans l'eau et est donc éliminé lors de la précipitation et des lavages à l'eau.

III.5. Analyse des produits obtenus

III.5.1. Infra-rouge

L'analyse infra-rouge a été réalisée sur des esters de cellulose microcristalline par transmittance directe du faisceau à travers le film plastique. Les esters de cellulose analysés ont des DS de 1,5, 1,9 et 2,5. Les spectres obtenus sont comparés entre eux par rapport à l'empreinte IR de la cellulose de départ (figure 74).

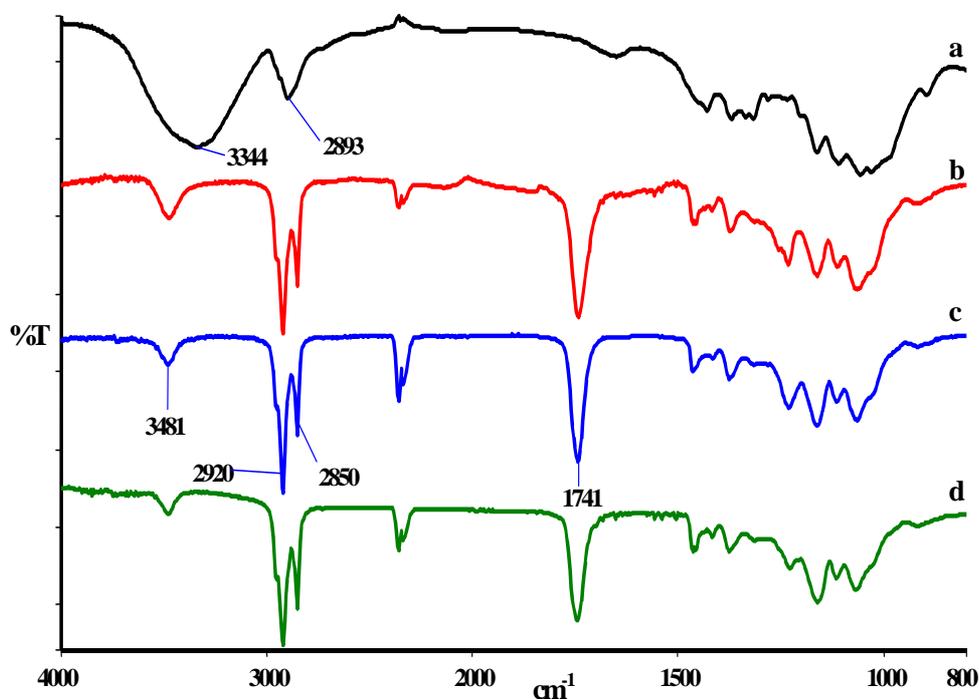


Figure 74 : Spectres infra-rouge de cellulose microcristalline (a) et d'esters de cellulose de DS 1,5 (b), 1,9 (c) et 2,5 (d) en phase solide.

Ces spectres sont conformes à ceux obtenus dans des études précédentes pour des esters lauriques de cellulose.^{70c,72,73} Ils montrent une diminution de la bande à 3340 cm^{-1} caractéristique des fonctions hydroxyles et un déplacement de celle-ci vers 3480 cm^{-1} dû à la disparition des hydroxyles et bien évidemment des liaisons hydrogène de la cellulose de départ. Cette diminution d'intensité se fait avec l'apparition d'une bande vers 1740 cm^{-1} caractéristique des esters. De plus, on remarque vers 3000 cm^{-1} une augmentation des bandes caractéristiques de la vibration de valence des liaisons C-H des fonctions alkyles des chaînes grasses. On observe par ailleurs une légère extinction de la bande caractéristique des fonctions hydroxyles avec l'augmentation du DS.

III.5.2. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

III.5.2.1. Détermination de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) correspond à la température de transition d'un polymère de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Il s'agit de la température minimale d'utilisation d'un élastomère ainsi que la température maximale d'utilisation d'un polymère amorphe. En effet, si la température d'utilisation T d'un matériau est inférieure à sa T_g , le matériau sera dur et cassant, alors que pour $T > T_g$, le matériau sera ductile (déformable). A l'état vitreux ($T < T_g$), les mouvements des chaînes entre elles ne sont pas totalement interdits, mais ils sont fortement ralentis.

Dans notre cas, la température de transition vitreuse a été mesurée pour plusieurs types de films plastiques. Nous avons notamment étudié l'effet de la base utilisée sur la T_g , en utilisant des esters de cellulose de DS = 2,2. Les courbes représentant la variation de flux de chaleur dégagée par l'échantillon en fonction de la température sont rapportées sur la figure 75.

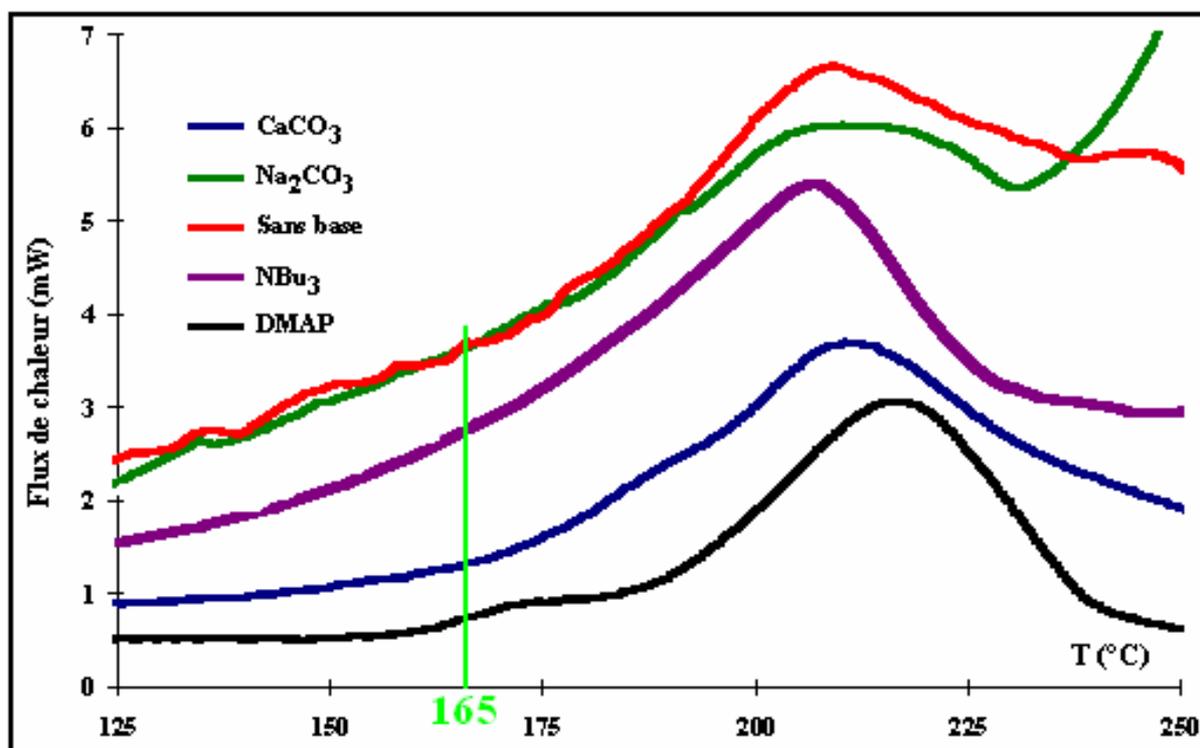


Figure 75 : Comparaison des courbes obtenues par analyse thermique différentielle d'esters de cellulose microcristalline de DS = 2,2 synthétisés avec ou sans bases.

Les températures de transition vitreuse sont indépendantes de la base utilisée et se situent à $165^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Ceci signifie que le degré de polymérisation de l'ester de cellulose de départ n'a pas d'influence sur la T_g . Pour appuyer cette remarque, nous avons aussi réalisé des mesures de températures de transition vitreuse sur des esters de cellulose de châtaignier de DS = 2,2, le DP de la cellulose de châtaignier étant supérieur à celui de la cellulose microcristalline. Dans ce cas, la température de transition vitreuse reste inchangée et se situe aux alentours de $165^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (figure 76). Ces valeurs sont comparables à celles rencontrées dans la littérature, où elles varient entre 160 et 175°C pour des esters de cellulose de DS compris entre 2,47 et 2,99 respectivement.

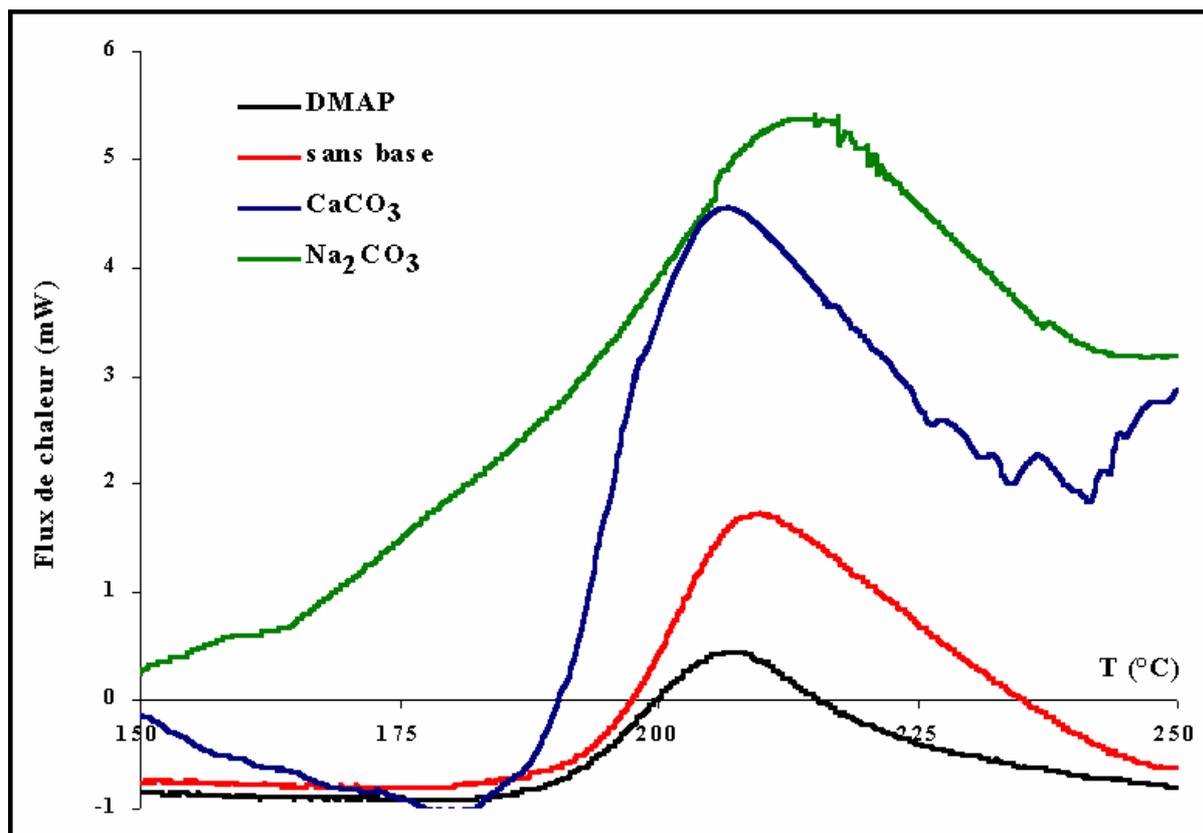


Figure 76 : Comparaison des courbes obtenues par analyse thermique différentielle d'esters de cellulose de châtaignier de DS = 2,2 synthétisés avec ou sans bases.

III.5.2.2. Détermination de la température de dégradation

La température de dégradation a été mesurée par analyse thermogravimétrique à partir d'échantillons d'esters de cellulose microcristalline de DS = 2,2 et de masse comprise entre 20 et 30 mg. Les courbes d'évolution de la variation de masse de l'ester de cellulose par unité de temps en fonction de la variation de température sont représentées sur la figure 77. Ces expériences ont montré une dégradation débutant entre 200°C et 215°C quelle que soit la base utilisée. Dans tous les cas, une vitesse de perte de masse de 0,2 mg/min est observée à une température de 200°C. Le maximum de perte de masse par unité de temps est situé à une température comprise entre 310°C (utilisation de carbonate de sodium) et 335°C (synthèse sans base). Les valeurs de températures relevées dans ces expériences sont en accord avec la littérature (tableau 5).

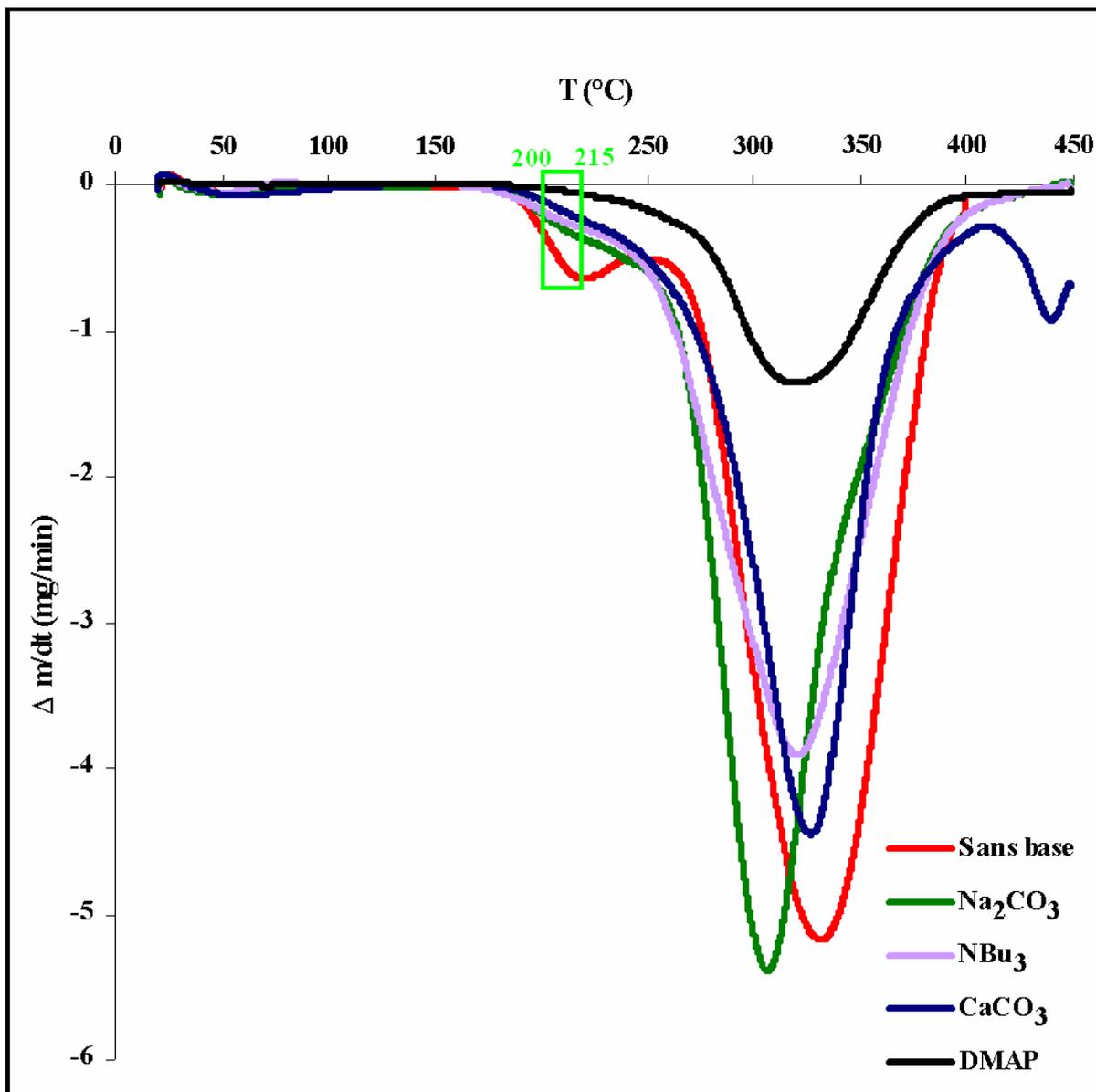


Figure 77 : Courbes obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique d'esters de cellulose microcristalline de DS = 2,2 obtenus avec ou sans base.

Remarquons enfin qu'à 400°C, l'ester de cellulose synthétisé en absence de base a subi une perte de masse de plus de 80% par rapport à la masse initiale de l'échantillon, alors que pour les esters synthétisés en présence de bases, cette perte de masse n'est que de 70% à 450°C. Cette différence de dégradation peut être expliquée par la différence de DP entre ces échantillons, le produit synthétisé sans base ayant été hydrolysé pendant la réaction.

III.6. Propriétés mécaniques des esters lauriques de cellulose

Les films cellulosiques obtenus à partir de la cellulose microcristalline ont été soumis à une étude de leur résistance mécanique à la traction. L'essai de traction est le moyen le plus commode de caractérisation des propriétés mécaniques d'un polymère. Il consiste simplement en la soumission d'un échantillon de dimensions connues à une déformation uniaxiale de vitesse constante (figure 78).

La température de mesure est importante, ces propriétés varient en fonction de celle-ci. Dans notre cas, nous réalisons toujours les mesures à une température d'environ 20°C, c'est-à-dire très en dessous de la température de transition vitreuse du matériau.

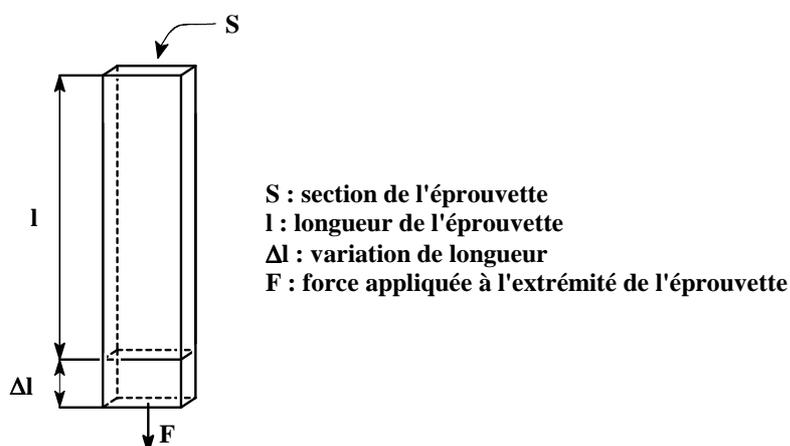


Figure 78 : Schématisation de l'étirement d'un échantillon de longueur l et de section S .

Dans ce cas, à faible déformation, un matériau polymère répond à une sollicitation mécanique d'élongation unidirectionnelle par une déformation instantanée impliquant une réversibilité spontanée. En mécanique, la réversibilité de la déformation est dénommée élasticité et on considère que tout matériau connaît une limite de déformation en dessous de laquelle il est élastique. En réponse à une contrainte σ , qui est le rapport de la force appliquée F à la surface S concernée (figure 78), et quelle que soit la vitesse à laquelle elle est appliquée, l'échantillon se déforme de manière proportionnelle. Dans le cas d'une élongation uniaxiale, contrainte et déformation sont reliées par la loi de Hooke (partie linéaire de la courbe contrainte-déformation) :

$$\sigma_e = E \times \epsilon_e$$

où E représente le module d'Young (ou module de traction ou module d'élasticité) et où ϵ_e est l'allongement élastique relatif (ou déformation élastique ou élongation élastique) exprimé par :

$$\epsilon_e = \frac{\Delta l_e}{l}$$

Le module d'Young E correspond donc à la pente de la partie linéaire (domaine élastique) de la courbe contrainte-déformation représentée sur la figure 79.

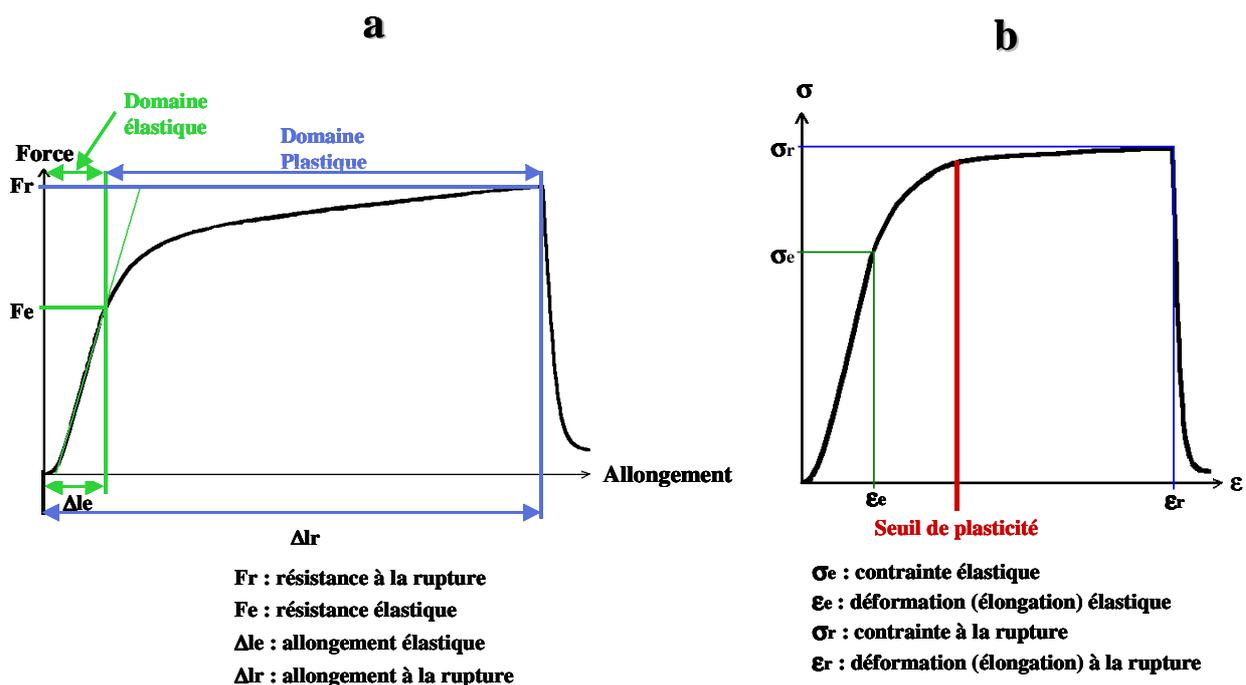


Figure 79 : Représentation des courbes Force/Allongement (a) et Contrainte/Déformation (b) obtenues lors de tests en traction des échantillons de films plastiques cellulosiques.

Au-delà de la limite des petites déformations, le polymère à l'état solide ($T < T_g$), perd sa capacité à se déformer de manière réversible. On qualifie de plastique la déformation permanente qu'il subit et la limite des déformations irréversibles est appelée seuil de plasticité. L'échantillon subit alors un phénomène de striction au-delà de ce seuil (figure 80, point B). La section de l'échantillon diminue sous l'effet des mors de la machine de traction qui, en tenant l'éprouvette, provoque une concentration des contraintes. Ce phénomène de striction correspond à une orientation des chaînes macromoléculaires par l'application de l'élongation uniaxiale. Dans la phase B-C (figure 80), les chaînes s'allongent et se disposent en fibrilles, ce qui, en réduisant l'espace intermoléculaire, renforce la cohésion du système. La déformation qui suit la striction intervient à une contrainte quasi constante.

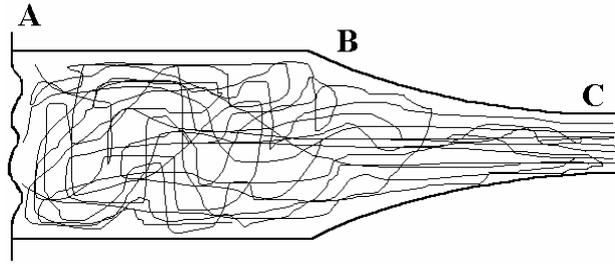


Figure 80 : Représentation schématique du phénomène de striction obtenu lors de l'étirage d'un échantillon polymérique.

Le dernier phénomène qui intervient lors de tests en traction est appelé la rupture. Dans le cas d'une déformation plastique irréversible, on parle de rupture ductile. Les caractéristiques mécaniques de la rupture permettent d'évaluer le comportement d'un matériau. Ces caractéristiques correspondent aux coordonnées du point de rupture sur la courbe contrainte-déformation (figure 81), à savoir :

- l'élongation à la rupture $\mathcal{E}_R = \frac{\Delta l_R}{l}$,
- la contrainte à la rupture $\sigma_R = \frac{F_R}{S}$.

Si l'on reprend l'évolution de l'apparence de l'éprouvette lors de l'essai en traction, on a l'enchaînement des formes représenté par la figure 81.

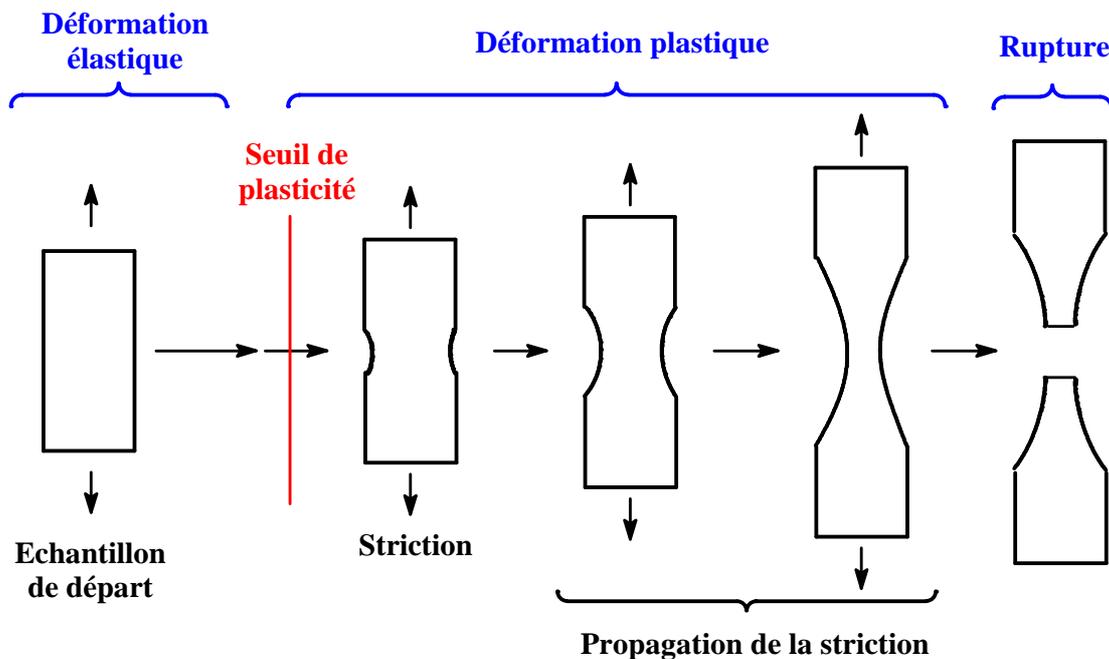


Figure 81 : Évolution de la forme d'une éprouvette plastique au cours d'un étirement.

Les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte et élongation à la rupture) de quelques polymères commerciaux largement utilisés sont indiquées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Propriétés mécaniques de quelques matériaux plastiques commerciaux.

Type de polymère	Module d'Young E (MPa)	Contrainte à la rupture σ_R (MPa)	Élongation à la rupture ϵ_R (%)
Polyéthylène (PE) basse densité	150	15	500
PE basse densité linéaire	250	20	200-900
PE haute densité ($M \approx 3.10^4 \text{ g.mol}^{-1}$)	800-1200	35	200-800
PE haute densité ($M = 1 \text{ à } 5.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$)	200-600	35	200-500
Polypropylène	1300	40	400

Les polyéthylènes sont largement utilisés dans le domaine de l'emballage mais aussi dans le domaine agricole (bâches) ou dans l'industrie textile. Les polypropylènes sont, quant à eux, utilisés dans la construction automobile ou dans la confection de sacs tissés.

Les tests mécaniques uniaxiaux de films plastiques d'esters lauriques de cellulose ont été réalisés à une vitesse constante de traction de 50 mm.min^{-1} . La taille des éprouvettes de départ est de $8 \times 2 \text{ cm}$ mais la partie sur laquelle s'exerce la traction (l) est comprise entre 2 et 3 mm, le reste de l'échantillon étant coincé dans les mors de l'appareil. L'épaisseur des échantillons a été mesurée en 12 points équirépartis et est en moyenne de $150 \text{ }\mu\text{m}$ pour chacun. Pour chaque plastique, 10 éprouvettes ont été testées et les résultats pour chaque plastique indiqués dans le tableau 9 sont la moyenne des caractéristiques de ces 10 échantillons.

Tableau 9 : Propriétés mécaniques de quelques films plastiques cellulosiques de DS = 2,2.

Base utilisée	Module d'Young E (MPa)	Contrainte à la rupture σ_R (MPa)	Élongation à la rupture ϵ_R (%)
Aucune	47,4	12,3	314
Tributylamine	54,7	17,0	422
DMAP	46,0	16,4	705
Carbonate de calcium	56,3	22,5	687

De manière générale, le tableau précédent montre que les modules d'Young sont aux alentours de 50 MPa, les élongations à la rupture supérieures à 300% et les contraintes à la rupture sont comprises entre 12 et 22 MPa. A degrés de substitution égaux (2,2), l'utilisation d'une base entraîne une augmentation de l'élongation à la rupture très importante (d'un facteur 2,6). De plus, l'utilisation de carbonate de calcium en remplacement du DMAP entraîne une augmentation du module d'Young (+ 8 MPa) et de la contrainte à la rupture (+ 6 MPa). En conclusion, les meilleures caractéristiques mécaniques sont obtenues par utilisation du carbonate de calcium. Des résultats tout à fait comparables ont été obtenus avec de la cellulose extraite de sciures de châtaignier.

Si on compare les résultats obtenus pour des esters lauriques de cellulose de DS = 2,2 avec les propriétés mécaniques des plastiques commerciaux (tableau 8), on observe que :

- Les modules d'Young des plastiques cellulosiques sont dans tous les cas inférieurs aux plastiques classiques.
- Leurs caractéristiques à la rupture sont équivalentes à celles obtenues pour des plastiques de type polyéthylène basse densité linéaire.

III.7. Biodégradation

Quelques essais de biodégradation ont été réalisés sur des esters de cellulose de DS = 2,2 en présence de deux souches bactériennes. Une de ces souches a été isolée, au cours d'une précédente étude,⁷⁷ par screening bactérien. Il s'agit d'une bactérie de type bacille Gram positif dont l'identification totale est en cours. L'autre souche est un *Streptomyces sampsonii*, une bactérie filament Gram positive ramifiée donnant de courts éléments en forme de bacille Gram positif.

Dans un premier temps, deux plastiques sont mis en suspension dans de l'eau ultrapure, en présence chacun de l'une des deux bactéries, sous agitation à 37°C. Au bout de 2 mois, ces plastiques ont perdu leur ductilité apparente et sont devenus très cassants. Une expérience témoin réalisée dans les mêmes conditions et sans bactérie ne montre aucun changement des propriétés mécaniques du plastique. Cette modification très nette de la ductilité du matériau est donc due à une attaque microbienne. Nous poursuivons actuellement une étude de perte de masse sur deux échantillons plastiques de DS = 2,2, de masse égale à 5 g toujours dans les mêmes conditions d'agitation et de température. Ces échantillons sont régulièrement broyés. Au bout de 7 mois, les deux plastiques sont réduits en petits morceaux d'environ 0,4 cm.

L'échantillon témoin, mis en suspension dans de l'eau, subit le même traitement. Il est certes réduit en taille, mais les morceaux sont de taille supérieure (3 à 4 cm). La perte de masse n'a pas encore été déterminée.

IV. Conclusion

L'efficacité de la méthode d'acylation de cellulose par activation micro-ondes, en phase homogène a été prouvée. Le traitement appliqué à la cellulose avant sa dissolution a aussi été amélioré en réduisant l'emploi de solvants.

Nous avons aussi validé une méthode d'estérification sans catalyseur toxique et prouvé l'efficacité de bases inorganiques telles que le carbonate de sodium et le carbonate de calcium, en remplacement du DMAP, capable de limiter l'hydrolyse de la cellulose durant la réaction. Cette méthode a été appliquée avec succès à de la cellulose extraite de sciure de châtaignier. De plus, une nouvelle méthode de purification des esters de cellulose a été mise au point en utilisant une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium en remplacement du chloroforme et du méthanol traditionnellement utilisés. L'étude des propriétés mécaniques des différents esters de cellulose synthétisés a montré que l'utilisation de carbonate de calcium est beaucoup plus efficace pour l'obtention de films plastiques ayant de bonnes caractéristiques mécaniques. Enfin, l'étude de la biodégradabilité, même si elle n'est pas aboutie, est très encourageante puisque nous avons montré que des microorganismes étaient capables de modifier la ductilité apparente de films plastiques de DS élevés.

Une voie novatrice pourrait être la réalisation de l'acylation des autres constituants du bois (hémicelluloses, lignines) et la détermination de leur potentiel en tant que plastique. A terme, ces expériences pourraient conduire à la synthèse de films plastiques à partir de coproduits agricoles et forestiers bruts (sciures de châtaignier, son de maïs...). Parallèlement, et pour poursuivre dans la diminution de l'utilisation de solvants et réactifs toxiques, nous chercherons d'autres voies de synthèse en absence totale de solvants (élimination du DMA) permettant l'obtention de résultats similaires à ceux obtenus dans cette étude. Enfin, il nous semble opportun de continuer les tests de biodégradabilité en étudiant, par exemple, la synergie entre les deux bactéries étudiées ici.

Deuxième partie :
Réticulation d'esters
cellulosiques par
métathèse des
alcènes.

La réticulation d'un polymère correspond à la mise en place d'un pontage entre les chaînes de ce polymère (figure 82). Elle est utilisée pour améliorer les caractéristiques mécaniques du système polymérique en le faisant passer d'un état mono- ou bidimensionnel à un état tridimensionnel. Classiquement, le pontage entre les chaînes peut être photo-induit ou radio-induit, mais les exemples les plus importants utilisent des méthodes purement chimiques. Parmi ces exemples classiques, celui correspondant à la vulcanisation du caoutchouc est d'une grande importance industrielle. Elle consiste en la formation de ponts disulfures entre les chaînes de polyisoprène, améliorant ainsi la résistance et l'élasticité du matériau.

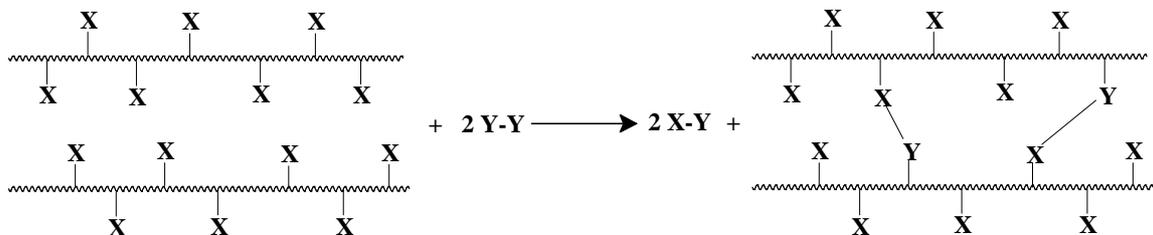


Figure 82 : Schématisation de la réticulation de chaînes polymériques.

I. Réticulation de la cellulose – État de la question

La réticulation de la cellulose n'est que très peu utilisée pour la synthèse de plastiques. Par contre, elle a souvent été étudiée dans le domaine du textile ou dans l'industrie papetière, sur des fibres de coton ou de la pâte à papier. Elle peut être réalisée par action d'acides polycarboxyliques sur la cellulose ou encore par un procédé de greffage suivi d'une copolymérisation des monomères en solution (« graft-copolymerization »).

Dans l'industrie textile, la réticulation de fibres de coton est une voie d'obtention de tissus infroissables et imperméables. Campbell et coll.⁹⁴ ont réalisé cette réaction par action de diacides carboxyliques aliphatiques de différentes longueurs (C₂ à C₂₂) sur la surface de tissus en coton. Chastrette et coll.⁹⁵ ont de leur côté réalisé ce type de réaction, mais en présence cette fois de diacides phosphorique-carboxylique. Toujours dans le domaine textile, Yang et coll.⁹⁶ ont mené une étude sur la réticulation de cellulose par des acides polycarboxyliques de type aliphatique (acide butanetetracarboxylique, acide itaconique) ou aromatique (acide mellitique), en présence de NaH₂PO₃ comme catalyseur. Une étude infra-rouge montre que cette réaction passe par un intermédiaire anhydride à cinq sommets avant le greffage des acides sur la cellulose⁹⁷. Des études mécaniques sur ces échantillons ont montré une perte de solidité du matériau avec l'augmentation de la réticulation, mais une résistance au pli bien supérieure à celle du produit de départ.⁹⁸

Le matériau polyestérifié peut être obtenu par polymérisation *in situ* d'acides insaturés tels que les diacides maléique et itaconique⁹⁹ ou par l'utilisation de résines polycarboxyliques¹⁰⁰. Ce dernier type de polyacide a été utilisé dans le cadre de la réduction du gonflement du bois vis-à-vis de l'humidité. Cette propriété a aussi été étudiée dans le cas de papiers traités par des polyacides (butanetetracarboxylique et polymaléique), ainsi que la résistance à la pliure et la stabilité dimensionnelle. Dans ce cas, l'endurance à la pliure diminue avec l'augmentation de la réticulation, alors que d'autres propriétés sont améliorées¹⁰¹.

⁹⁴ HJ Campbell ; T Francis, *Textile Res. J.*, 1965, **3**, 260-270.

⁹⁵ S Olagnon-Bourgeot ; M Chastrette ; F Chastrette ; D Wilhem, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1997, **134**, 5-11.

⁹⁶ CQ Yang ; X Wang, *Textile Res. J.*, 1996, **66**, 595-603.

⁹⁷ CQ Yang ; X Wang, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1996, **35**, 1573-1580.

⁹⁸ CQ Yang ; W Wei ; GC Lickfield, *Textile Res. J.*, 2000, **70**, 143-147.

⁹⁹ CQ Yang ; Y Lu, *Textile Res. J.*, 1999, **69**, 782-789.

¹⁰⁰ SM Peyer ; MP Wolcott ; DJ Fenoglio, *Wood and Fiber Sci.*, 2000, **32**, 520-526.

¹⁰¹ CQ Yang ; Y Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **67**, 649-658.

Une autre méthode de réticulation de cellulose consiste en le greffage et la copolymérisation radicalaire sur la cellulose. Ceci est réalisé en présence d'initiateurs de radicaux de type azo-*bis*-isobutyronitrile¹⁰² ou de nitrate d'ammonium cérique¹⁰³ ou encore par réactions photocatalytiques¹⁰⁴.

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature d'étude décrivant la réticulation de cellulose pour la synthèse de films plastiques. Compte tenu de l'amélioration significative des propriétés mécaniques des dérivés cellulosiques apportées par leur réticulation, nous nous sommes proposés de réaliser des films plastiques de cellulose réticulée. A cette fin, nous avons tout d'abord synthétisé des esters de cellulose par action de dérivés d'acides portant une fonction alcène terminal en utilisant les stratégies décrites dans la première partie. Les esters cellulosiques ont ensuite été réticulés par conversion métathétique (figure 83).

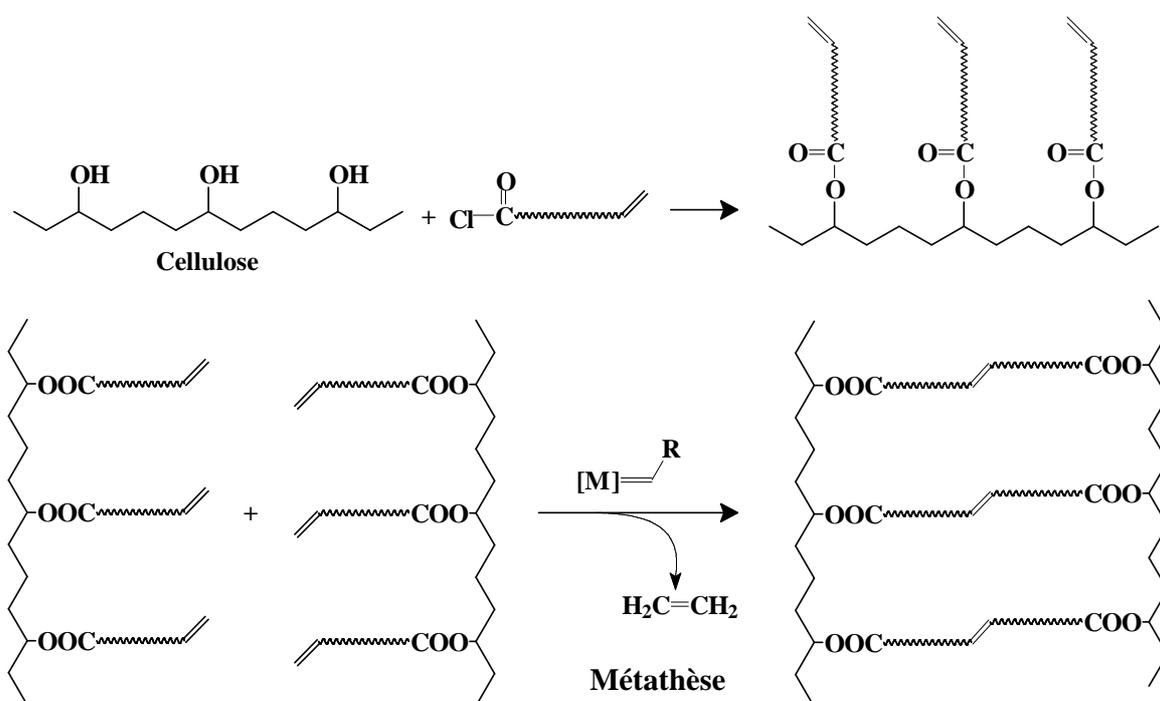


Figure 83 : Réticulation de cellulose par métathèse des alcènes.

Nous nous proposons d'introduire tout d'abord quelques généralités, principes et caractéristiques de la réaction de métathèse des alcènes qui constitue une des étapes clés de cette synthèse.

¹⁰² ZB Zhang ; CL McCormick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **66**, 307-317.

¹⁰³ G Canché-Escamilla ; G Rodriguez-Trujillo ; PJ Herrera-Franco ; E Mendizala ; PE Puig, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **66**, 339-346.

¹⁰⁴ OH Wen ; S Kurota ; H Kubota, *Europ. Polym. J.*, 2001, **37**, 807-813.

II. La réaction de métathèse des alcènes

II.1. Généralités

La métathèse est une réaction catalysée qui consiste à réarranger les deux fragments alkylidènes selon le schéma suivant (figure 84).

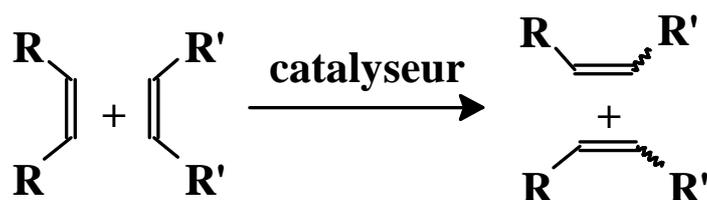
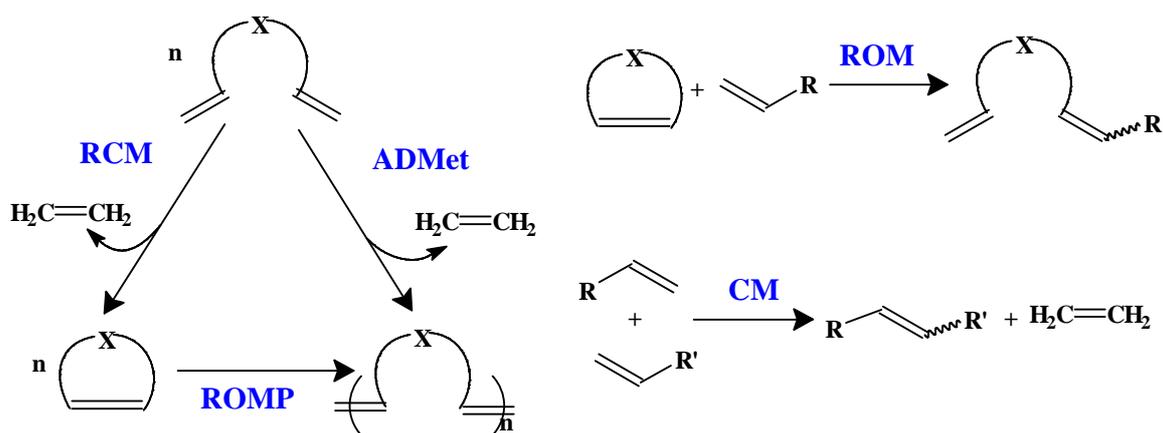


Figure 84 : Schéma général de la réaction de métathèse.

II.1.1. Les différents types de métathèse des alcènes

Sous le terme de métathèse des alcènes sont regroupées plusieurs possibilités (figure 85).



RCM : Ring Closing Metathesis

ROMP : Ring Opening Metathesis Polymerization

ADMet : Acyclic Diene Metathesis

ROM : Ring Opening Metathesis

CM : Cross Metathesis

Figure 85 : Les différentes possibilités de métathèse des alcènes.¹¹¹

- La **métathèse par fermeture de cycle « RCM »** permet d'obtenir des cycles de tailles variées.
- La **polymérisation métathétique par ouverture de cycle « ROMP »** permet de former des polymères insaturés à partir de monomères cycliques insaturés.
- La **métathèse des diènes acycliques « ADMet »**, conduit à des polymères insaturés.
- La **métathèse par ouverture de cycle « ROM »**, permet l'ouverture de cycles insaturés.
- La **métathèse croisée « CM »**, conduit à l'échange des groupements alkylidènes portés par les alcènes identiques ou distincts, donnant naissance à deux nouvelles molécules.

Les différents types de métathèse précédemment décrits peuvent être associés deux à deux dans la même stratégie de synthèse. Un exemple d'utilisation successive de métathèses est la métathèse en cascade (« domino metathesis »). Dans ce cas, trois types de métathèse (ROM, CM et RCM) sont utilisés dans la même réaction (figure 86).^{105,106}

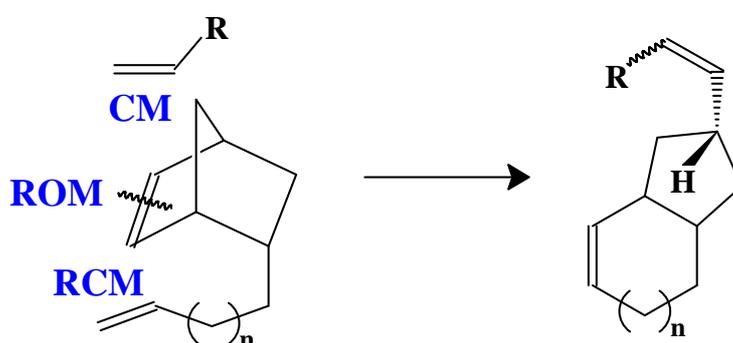


Figure 86 : « Domino metathesis » appliquée à un dérivé du norbornène.

Après avoir défini la réaction de métathèse et démontré ses diverses potentialités, nous nous proposons de décrire les différents systèmes métathétiques et de discuter le mécanisme de cet échange de substituants des doubles liaisons.

¹⁰⁵ R Stragies ; S Blechert, *Synlett*, 1998, 169-170.

¹⁰⁶ O Arjona ; AG Csáký ; M Carmen Murcia ; J Plumet, *Arkivoc*, 2002, **V**, 171-180.

II.1.2. Historique

La réaction de métathèse a été découverte sous sa forme initiale autour des années 1955 par Anderson et Merckling¹⁰⁷, qui ont observé la polymérisation du norbornène en présence de dérivés du titane (II) formés *in-situ*. Plus tard, Banks et Bailey ont constaté la métathèse d'oléfines à hautes températures en présence d'un catalyseur hétérogène, alors que Natta et coll. ont rapporté la polymérisation par ouverture de cycles insaturés avec un catalyseur homogène. Calderon et coll. d'une part, et Mol et coll.¹⁰⁸ d'autre part, ont étudié ces réactions et en ont conclu qu'un échange d'alkylidènes avait lieu durant la réaction de métathèse.

Jusqu'au milieu des années 80, cette réaction n'a pas connu beaucoup d'applications en synthèse organique du fait de l'utilisation de catalyseurs mal définis, homogènes ou hétérogènes et ne tolérant pratiquement aucunes fonctions hétéroatomiques (WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 , $W(CO)_6/h\nu$ ou Re_2O_7/Al_2O_3).^{109,110}

La réaction de métathèse connaît un regain d'intérêt depuis la découverte de nouveaux catalyseurs tolérant la présence de fonctions sur les alcènes de départ.

II.1.3. Le nouvel essor de la réaction de métathèse

A la fin des années 80, la recherche de nouveaux catalyseurs de métathèse a constitué un développement important dans le domaine de la chimie fine. Les catalyseurs ainsi obtenus ont des structures bien définies dérivant notamment du tungstène, du titane ou encore du tantale, et permettent de transformer des oléfines fonctionnalisées.

Les premiers catalyseurs utilisés sont les alkylidènes de molybdène¹¹¹ et de tungstène de formule générale $(NAr)(OR')_2MCHR$,¹¹² et en particulier le catalyseur au molybdène ($M = Mo$, $Ar = 2,6-iPr_2-C_6H_3$, $R = CMe_2Ph$ et $R' = C(CH_3)(CF_3)_2$).¹¹³ Ce dernier est très actif comme tous les catalyseurs dérivant de métaux de transition situés dans la partie gauche de la classification périodique. Cependant, il présente une grande oxophilie, le rendant extrêmement sensible à l'humidité et au dioxygène de l'air. Les conditions de réaction doivent être rigoureuses, sous une atmosphère parfaitement inerte.

¹⁰⁷ AW Anderson ; NG Merckling, Brevet n°US 2721189. CAN 50:14596, 1955.

¹⁰⁸ M Schuster ; S Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 2036-2056.

¹⁰⁹ P Krausz ; F Garnier ; JE Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 437-438.

¹¹⁰ TM Trnka ; RH Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18-29.

¹¹¹ RR Schrock ; JS Murdzek ; GC Bazn ; J Robbins ; M DiMare ; M O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3875-3886.

¹¹² RR Schrock ; RT DePue ; J Feldman ; CJ Schaverien ; JC Dewan ; AH Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1423-1435.

¹¹³ O Fujimura ; GC. Fu ; RH Grubbs, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 4029-4031.

L'amélioration de la tolérance des catalyseurs passe par le développement de catalyseurs qui réagissent préférentiellement avec les oléfines plutôt qu'avec les fonctions hétéroatomiques ou le solvant.

Les deux métaux les plus utilisés pour l'élaboration des catalyseurs sont le molybdène et surtout le ruthénium, car ce sont les métaux de transition les moins sensibles aux fonctions hétéroatomiques. Toutefois certains dérivés du tungstène (figure 87)¹¹⁴ possèdent une activité intéressante puisqu'ils tolèrent notamment des fonctions soufrées difficilement compatibles avec les catalyseurs au ruthénium et au molybdène.

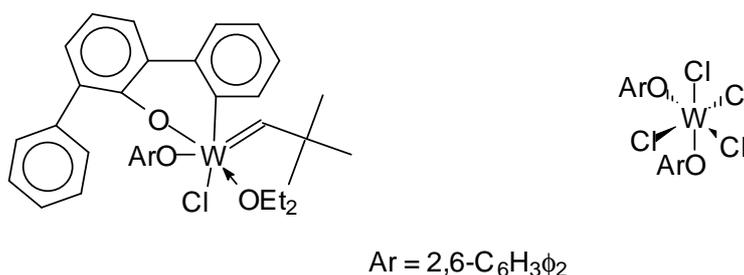


Figure 87 : Quelques catalyseurs au tungstène.

II.2. Les catalyseurs de métathèse les plus récents

Les progrès les plus significatifs ont été réalisés par la synthèse des catalyseurs au ruthénium développés par Grubbs et coll.¹¹⁵ et ceux au molybdène étudiés par Schrock et coll.¹⁰⁶ Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux catalyseurs au ruthénium car ils montrent une activité de métathèse même en présence de fonctions oxygénées (aldéhyde, cétone, alcool et acide).

II.2.1. Les catalyseurs de Grubbs de première génération

Le premier catalyseur au ruthénium synthétisé est le triphénylphosphine-3,3-diphénylprop-2-èn-1-ylidènedichlororuthénium **A**¹¹⁵ obtenu par ouverture du cycle d'un 3,3-diphénylcyclopropène par un précurseur phosphine ruthénium. Son dérivé **B** est obtenu

¹¹⁴ JM Basset ; M Leconte ; F Lefebvre, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **198**, 3499-3506.

¹¹⁵ ST Nguyen ; LK Johnson ; RH Grubbs ; J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3974-3975.

par le remplacement des groupes triphénylphosphines par des tricyclohexylphosphines¹¹⁶ (figure 88). Ces deux nouveaux catalyseurs présentent une activité très importante, notamment pour des réactions de polymérisation.

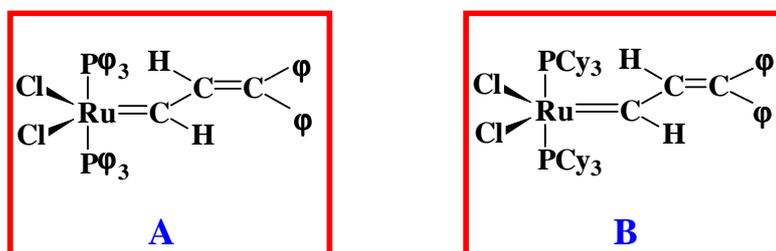


Figure 88 : Représentation des catalyseurs A et B.

Cependant ces deux catalyseurs posent des problèmes au niveau de l'initiation des réactions. C'est pour améliorer leurs performances que Grubbs et coll. ont remplacé le groupement diphenylvinyle carbène par un groupement benzylidène¹¹⁷ (figure 89). Ils ont ainsi obtenu entre autres, le bis-tricyclohexylphosphinedichloro-ruthénium benzylidène **C** qui s'est révélé être un catalyseur de choix, très stable, très réactif et très tolérant aux fonctions hétéroatomiques. Ce catalyseur a ouvert la voie à un très vaste éventail de systèmes métathétiques et a été rapidement commercialisé.

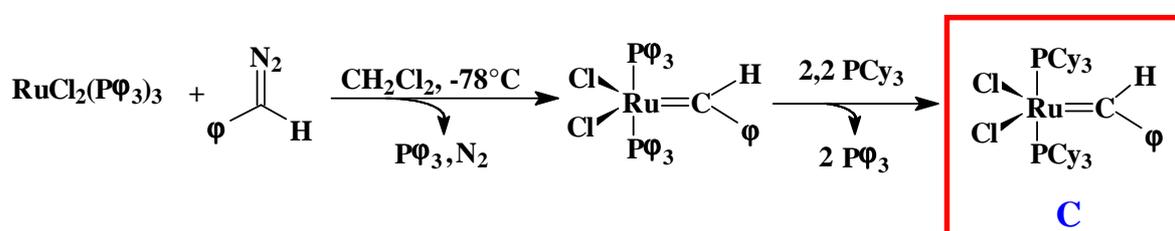


Figure 89 : Synthèse du catalyseur de Grubbs C.

Ce catalyseur permet de réaliser tous les types de réactions de métathèse¹¹⁸ sur des substrats présentant des fonctions polaires (esters, acides, alcools) protégées ou non. Il est toutefois inactif avec les composés présentant une fonction disulfure ou thio-éther.

La nature des substituants fixés sur les carbones sp^2 des alcènes initiaux n'est pas le seul facteur déterminant pour le bon déroulement d'une réaction de métathèse. La position relative de la double liaison et d'une fonction oxygénée (telle qu'un carbonyle) peut être importante. En effet, le centre métallique de l'intermédiaire pour lequel le métal est fixé sur la double

¹¹⁶ ST Nguyen ; RH Grubbs ; JW Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9858-9859.

¹¹⁷ P Schwab ; RH Grubbs ; JW Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100-110.

¹¹⁸ A Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3012-3043.

liaison, peut se chélater avec cet hétéroatome. Une telle interaction acide de Lewis/base de Lewis peut augmenter la possibilité de cyclisation interne d'un diène. Cependant si le chélate formé se présente sous la forme d'un cycle à 5 ou 6 chaînons, il peut s'avérer très stable et séquestrer le catalyseur dans cette forme improductive, entraînant la fin de la conversion vers le produit final¹¹⁹ (figure 90).

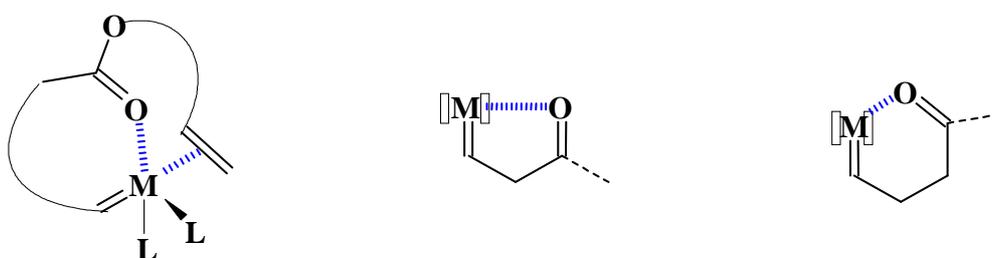


Figure 90 : Formation de chélates pouvant favoriser ou inhiber la métathèse.

L'encombrement stérique peut aussi jouer un rôle favorable ou défavorable sur la réaction. Il sera favorable par exemple, lorsqu'il « masquera » une fonction amide ou amine. Par contre il sera défavorable lorsque les oléfines sont di-, tri- ou tétrasubstituées.¹²⁰

Le catalyseur **C** (figure 89) peut être utilisé en milieu aqueux avec ou sans modifications (remplacement d'un groupe cyclohexyle sur chaque phosphine par un sel d'ammonium quaternaire)¹²¹ et dans le dioxyde de carbone super critique.¹²² La réaction de métathèse peut aussi être réalisée sur des substrats fixés sur des supports solides et peut même, dans certains cas, servir de réaction de clivage de la résine.¹²³ Dans certaines conditions de réaction, le catalyseur **C** permet aussi des additions du chloroforme sur les oléfines selon un mécanisme radicalaire (figure 91).¹²⁴ C'est pourquoi ce solvant n'est pas utilisé lors des réactions de métathèse en présence du catalyseur **C**.

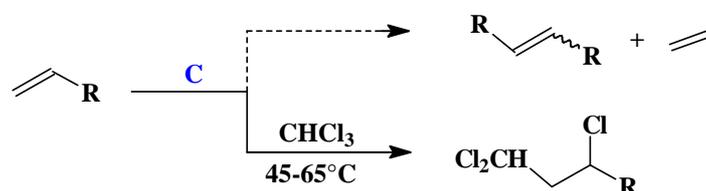


Figure 91 : Addition de type Karasch avec un système métathétique.

¹¹⁹ A Fürstner ; G Seidel ; N Kindler, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 8215-8230.

¹²⁰ TR Hoye ; H Zhao, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 1123-1125.

¹²¹ DM. Lynn ; B Mohr ; RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1627-1628.

¹²² A Fürstner ; D Koch ; K Langemann ; W Leitner ; C Six, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2466-2469.

¹²³ Q Tang ; JR Wareing, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 1399-1401.

¹²⁴ JA Tallarico ; LM Malnick ; ML Snapper, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 344-345.

II.2.2. Les catalyseurs de deuxième génération

II.2.2.1. Les catalyseurs « simples »

Toujours dans le but d'améliorer les performances des catalyseurs de la métathèse, de nombreux autres complexes du ruthénium ont été synthétisés depuis le premier catalyseur de Grubbs. Parmi les catalyseurs nouvellement développés, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à ceux dérivant du catalyseur de Grubbs, dont un des groupes tricyclohexylphosphine est remplacé par un ligand hétérocyclique azoté insaturé **D**¹²⁵ ou saturé **E**¹²⁶ (figure 92). En effet, ils se sont révélés extrêmement réactifs même vis-à-vis de substrats qui ne réagissaient pas avec les catalyseurs habituels au ruthénium. Ces nouveaux catalyseurs **D** et **E** permettent d'effectuer des réactions de métathèse sur des oléfines électro-déficientes, notamment en position α d'une fonction carbonyle ou carboxyle.

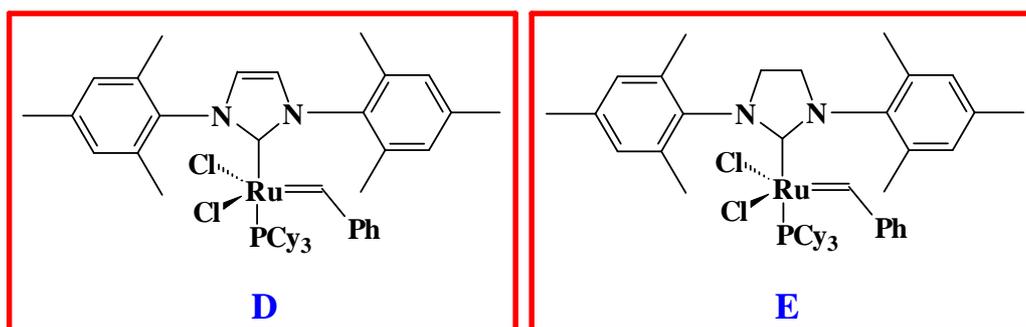


Figure 92 : Catalyseurs à base de ruthénium les plus rencontrés dans la littérature.

II.2.2.2. Les catalyseurs supportés

De manière générale, il y a deux types de catalyseurs supportés : les catalyseurs solubles dans le solvant de réaction, et les non solubles, le solvant étant le plus souvent du dichlorométhane.

- Dans le premier cas, la résine utilisée est un polyéthylène glycol fonctionnalisé par des fonctions amines primaires¹²⁷ ou alcools.¹²⁸ Les catalyseurs supportés ainsi obtenus sont solubles dans le solvant réactionnel et sont récupérés par ajout de diéthylène glycol et filtration.

¹²⁵ A Fürstner ; OR Thiel ; L Ackermann ; HJ Schanz ; SP Nolan, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 2204-2207.

¹²⁶ M Scholl ; S Ding ; CW Lee ; RH Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953-956.

¹²⁷ SJ Connon ; S Blechert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2002, **12**, 1873-1876.

¹²⁸ Q Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3896-3898.

- Dans le deuxième cas, les supports solides utilisés sont des résines polystyrène fonctionnalisées (par des amines primaires,¹²⁹ des alcools¹³⁰) ou encore des supports de verre.^{131,132}

Dans tous les cas, le catalyseur est séparé du support par un bras espaceur permettant une meilleure disponibilité (du catalyseur) pour la réaction. Le catalyseur est le plus souvent fixé au support par substitution d'une phosphine, d'un chlore ou des deux simultanément. La plupart de ces catalyseurs peut être utilisée dans des solvants non distillés, non dégazés, et ne sont pas sensible à l'air. Ces catalyseurs supportés sont recyclables, tout en étant aussi actifs que le catalyseur de Grubbs de départ. La figure 93 montre deux exemples de catalyseurs de métathèse supportés rencontrés dans la littérature.

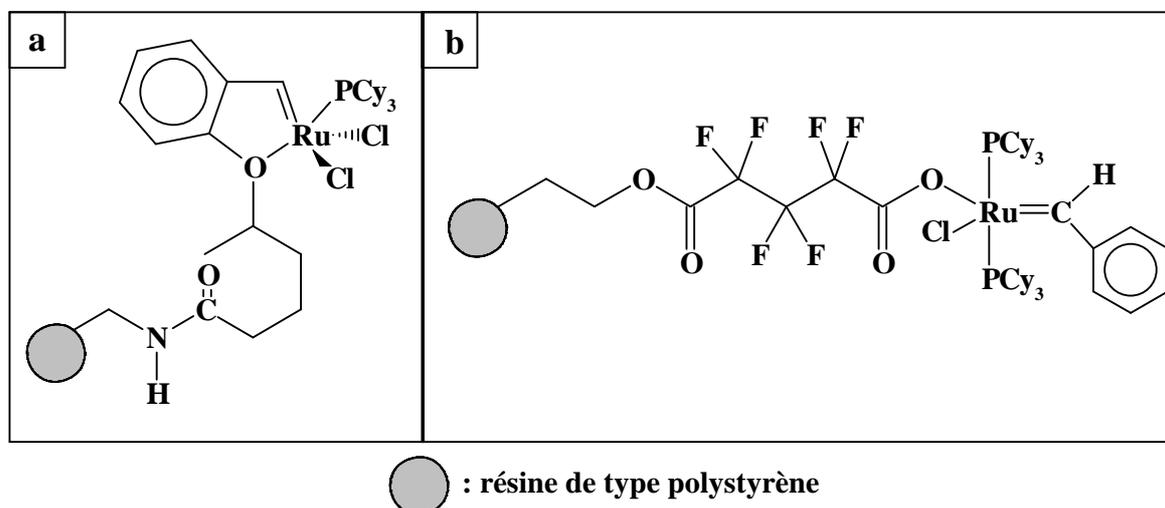


Figure 93 : Exemple de catalyseurs supportés (a) par Dowden et Savović¹³³ (b) par Nieczypor et coll.¹³⁴

II.2.3. Élimination des catalyseurs de métathèse après réaction

Dans le cas de réactions effectuées en présence des catalyseurs de Grubbs de première et deuxième génération, les produits obtenus contiennent, même après purifications, des

¹²⁹ J Dowden ; J Savović, *Chem. Commun.*, 2001, 37-38.

¹³⁰ SC Schürer ; S Gessler ; N Buschmann ; S Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3898-3901.

¹³¹ JS Kingsbury ; SB Garber ; JM Giftos ; BL Gray ; MM Okamoto ; RA Farrer ; JT Fourkas ; AH Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 4251-4256.

¹³² M Mayr ; MR Buchmeiser ; K Wurst, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 712-719.

¹³³ J Dowden ; J Savović, *Chem. Commun.*, 2001, 37-38.

¹³⁴ P Nieczypor ; W Buchowicz ; WJN Meester ; FPLT Rutjes ; JC Mol, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 7103-7105.

quantités non négligeables de ruthénium. Afin d'éliminer ce catalyseur immédiatement après réaction, plusieurs méthodes de purification ont été mises au point (tableau 10).

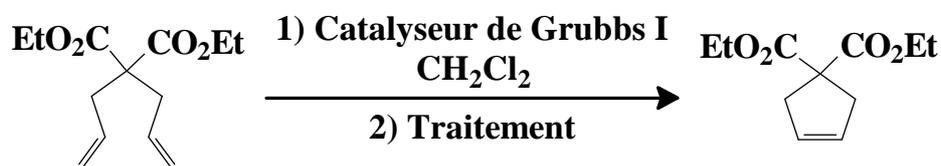
La première, réalisée par Maynard et Grubbs,¹³⁵ consiste en l'addition d'une phosphine coordinante hydrosoluble et de triéthylamine au milieu réactionnel (solvant : CH₂Cl₂). Le nouveau complexe à base de ruthénium colore la solution en jaune pâle après seulement cinq minutes et est éliminé par lavage à l'eau.

Une deuxième méthode consiste à ajouter en fin de réaction de l'oxyde de triphénylphosphine ou du DMSO (50 équivalents) pendant 12 heures. Le nouveau complexe à base de ruthénium est éliminé après chromatographie.¹³⁶

D'autres méthodes existent, notamment par action de tetraacétate de plomb¹³⁷ mais la plus récente correspond à l'action de charbon actif ou de l'action conjuguée de gel de silice et de charbon actif pendant douze heures.¹³⁸

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes sont résumés sur le tableau 10 pour le système diallylmalonate de diméthyle, catalyseur de Grubbs de première génération, dichlorométhane.

Tableau 10 : Comparaison des différentes méthodes de purification (les quantités de catalyseur de départ sont identiques).



Entrée	Méthode	éq.	Temps	Ruthénium résiduel (‰)	Référence
1	P(CH ₂ OH) ₃	86	20 min	0,21	¹³⁵
2	Pb(OAc) ₄	1,5	1 nuit	0,31	¹³⁷
3	DMSO	100	12 h	0,27	¹³⁶
4	Ph ₃ PO	50	24 h	0,25	¹³⁶
5	C.A. ^a	100	12h	0,30	¹³⁸
6	Silice + C.A. ^a	100	12h	0,07	¹³⁸

a - C.A. : charbon actif.

¹³⁵ HD Maynard ; RH Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 4137-4140.

¹³⁶ YM Ahn ; KL Yang ; GI Georg, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 1411-1413.

¹³⁷ LA Paquette ; JD Schloss ; I Efremov ; F Fabris ; F Gallou ; J Mendez-Andino ; J Yang, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 1259-1261.

¹³⁸ JH Cho ; BM Kim, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 531-533.

II.3. Mécanisme de la réaction de métathèse des alcènes

II.3.1. Généralités

C'est en 1971, que Hérisson et Chauvin ont proposé un mécanisme en postulant la formation d'un intermédiaire de type métallocarbène suivi de la formation d'un metallacyclobutane¹³⁹ par l'alternance de cycloadditions [2+2] et de cycloréversions lors de la conversion métathétique pour le système WCl_6/Et_2AlCl (figure 94).

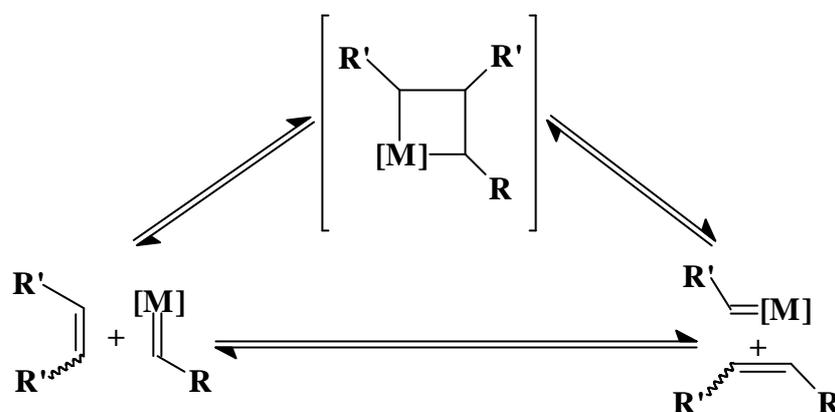


Figure 94 : Mécanisme de la réaction de métathèse des alcènes proposé par Chauvin.¹³⁹

La réaction de métathèse des oléfines est un processus réversible. Le gain d'entropie doit fournir un entraînement suffisant pour la réaction même si la variation d'enthalpie est faible.¹⁴⁰

En 1997, Grubbs et coll.¹⁴¹ ont synthétisé des métallocarbènes stables (catalyseurs **A** et **B**, figure 88) et ont réalisé une étude très complète pour mettre en évidence les différentes étapes qui ont lieu au cours de la réaction de métathèse ainsi que les différences d'activité en fonction des ligands des catalyseurs au ruthénium dérivés du catalyseur **A** (figure 88).

¹³⁹ JL Hérisson ; Y Chauvin, *Makromol. Chem.*, 1971, **141**, 161-176.

¹⁴⁰ A Fürstner ; K Langemann, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 3942-3943.

¹⁴¹ EL Dias ; SBT Nguyen ; RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887-3897.

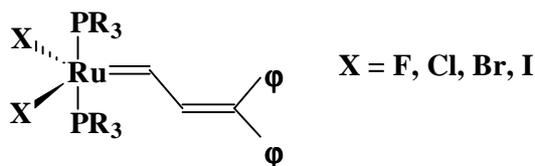


Figure 95 : Dérivés du catalyseur A.

Dans un premier temps, l'étude de la variation des ligands phosphines PR_3 a conduit à la conclusion que les phosphines les plus encombrées et les plus électro-donneuses conduisaient aux catalyseurs les plus actifs. Ainsi, le classement de la réactivité en fonction du ligand phosphine est le suivant : $PR_3 = P\phi_3 \ll P^iPr_2\phi < PCy_2\phi < P^iPr_3 < PCy_3$.

Concernant le mécanisme, la première remarque est que le carbène $Ru=CH-CH=C\phi_2$ sert d'initiateur et l'espèce réactive qui permet la propagation de la réaction est le carbène $Ru=CH_2$. Deux voies sont apparues possibles. Une voie principale dite dissociative, met en jeu la dissociation d'une des phosphines du centre métallique alors qu'une voie secondaire, appelée associative, laissant les groupements phosphines accrochés au métal, ne semble probable que dans le cas d'un milieu présentant une concentration importante en phosphine. La voie dissociative paraît un peu surprenante puisqu'elle suggère un intermédiaire métallacyclobutane à 14 électrons, électroniquement déficitaire pour un métal de transition comme le ruthénium. Le mécanisme représenté sur la figure 96 est le plus en accord avec les études cinétiques qui ont été réalisées.

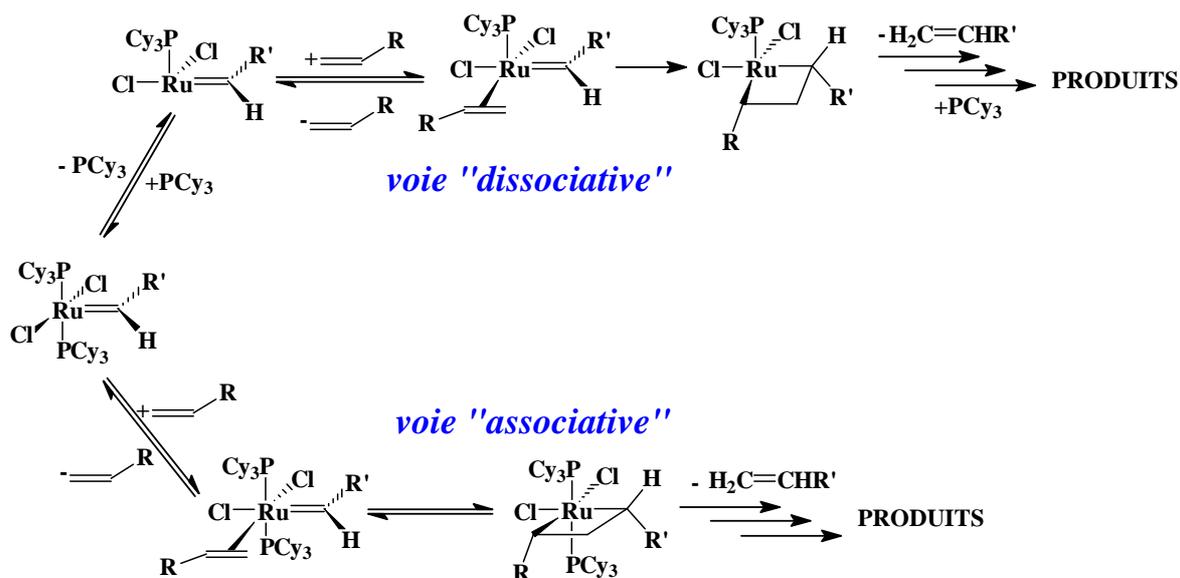


Figure 96 : Mécanisme de la métathèse : dissociation ou non d'un groupe phosphine.

La voie dissociative principale permet de mieux interpréter l'influence des différents ligands sur les réactivités. Les phosphines les plus encombrées favorisent la dissociation de l'une d'entre elles lorsque l'encombrement autour de l'atome de ruthénium augmente. L'influence plus grande en position *trans* des phosphines plus électro-donneuses favorise également la dissociation d'un groupe phosphine en stabilisant le complexe à 16 électrons monophosphine-oléfine et encore plus le métallacyclobutane électro-déficient à 14 électrons. D'autre part, les halogènes ont une double influence. Puisque les oléfines se lient en position *trans* de l'un des halogènes, les halogènes les plus électro-attracteurs minimiseront leur influence sur le complexe en se positionnant en *trans*. Par contre, comme les oléfines se lient en *cis* du deuxième halogène, les plus volumineux devraient déstabiliser le complexe par encombrement stérique. Le meilleur compromis est l'utilisation du chlore.

II.3.2. Mécanisme

En 1998, Grubbs et coll. ont rapporté une étude mécanistique de la métathèse des alcènes terminaux.¹⁴² Ils ont étudié notamment les intermédiaires réactionnels afin d'expliquer la différence de réactivité observée entre les alcènes encombrés et entre les isomères Z et E des alcènes internes. En effet, une oléfine stériquement encombrée réagira moins vite et il en est de même pour une oléfine interne de configuration E. La première constatation effectuée est que le catalyseur **A** (figure 88) n'est actif que pour les réactions de ROMP de grandes chaînes. Le remplacement des groupes triphénylphosphines par des groupes tricyclohexylphosphines ou tri-*iso*-propylphosphines plus encombrants, a permis d'étendre l'activité de ce catalyseur à des cycles plus courts et aux oléfines acycliques. Le catalyseur au ruthénium de première génération qui présente l'initiation la plus rapide pour les réactions de ROMP, RCM et ADMet, est le catalyseur **C** (figure 89). Le mécanisme proposé par Grubbs et coll. pour la métathèse d'alcènes terminaux est représenté sur la figure 97.

¹⁴² M Ulman ; RH Grubbs, *Organometallics*, 1998, **17**, 2484-2489.

- Le positionnement de l'oléfine et surtout de son substituant R par rapport à l'atome de ruthénium est important : il peut y avoir gêne stérique si R est placé d'un côté ou de l'autre.
- Dans le cas des oléfines internes, celles de configuration Z ne peuvent venir se lier au ruthénium que dans un seul sens afin de minimiser les interactions stériques au maximum. Par contre, lorsqu'une oléfine de configuration E se fixe sur le centre métallique, deux manières sont envisageables mais toutes deux présentent des interactions stériques avec les substituants du ruthénium (figure 98). Ce constat permet d'expliquer pourquoi l'étape d'initiation de la métathèse d'oléfines internes de configuration E est plus lente que pour les mêmes oléfines de configuration Z.

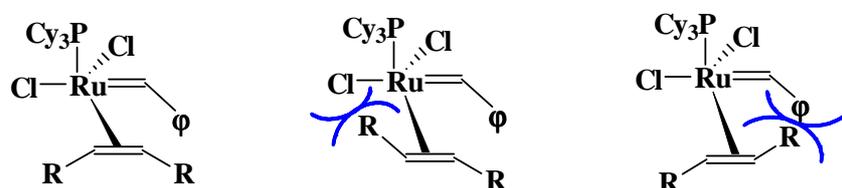


Figure 98 : Positionnement relatif des oléfines Z et E par rapport au ruthénium.

Comme nous venons de le voir, l'intermédiaire clé est le méthylidène **1** (figure 98). Grubbs et coll. ont étudié la longévité et la décomposition de celui-ci ainsi que celle du catalyseur initial suivant le carbène utilisé.¹⁴³ Des études cinétiques et des suivis de réaction par RMN ont conduit aux observations suivantes :

- Le catalyseur initial **C** se décompose en deux étapes ; la perte d'une phosphine suivant une cinétique du deuxième ordre puis le couplage des carbènes de deux espèces monophosphines (figure 99).

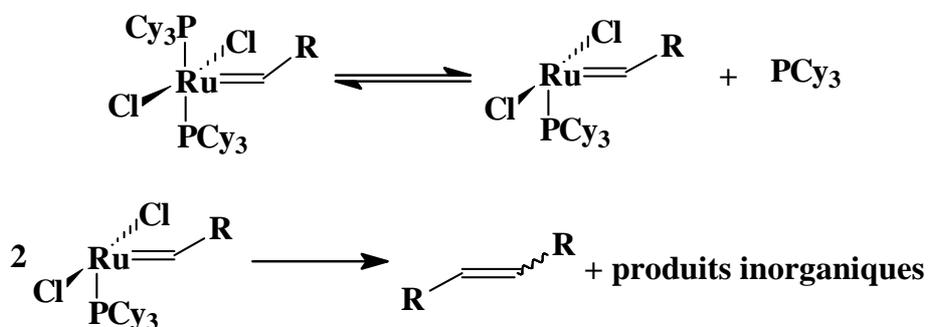


Figure 99 : Décomposition des catalyseurs au ruthénium.

¹⁴³ M Ulman ; RH Grubbs, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7202-7207.

- Le complexe méthylidène **1** (figure 97) se décompose en suivant une cinétique d'ordre 1 qui ne dépend pas de la concentration en phosphine présente dans le milieu. De plus, ces complexes s'avèrent très instables : la demi-vie de l'intermédiaire **1** à 55°C dans le toluène à une concentration de 0,023 M est de 40 minutes alors qu'elle est de 8 jours dans les mêmes conditions pour **C**. Les produits de décomposition de **1** n'ont pas été identifiés. Le fait que la décomposition du complexe méthylidène **1** soit du premier ordre, confirme donc qu'il s'agit bien de l'espèce clé de la réaction de métathèse. En outre, il est clair que le choix de la phosphine ou des substituants de celle-ci est critique pour obtenir des systèmes efficaces et stables : des altérations même mineures de ces ligands peuvent avoir des conséquences importantes sur la stabilité et l'activité catalytique. Le développement des catalyseurs **D** et **E** (figure 92) a constitué une avancée importante. En effet, l'intermédiaire méthylidène formé lors des réactions de métathèse réalisées avec le catalyseur **E** possède une demi-vie de 6 h, ce qui est 9 fois supérieure à celle du méthylidène issu du catalyseur **C** dans les mêmes conditions de réaction.¹⁴⁴

Une étude mécanistique plus poussée à l'aide du catalyseur **E**, réalisée par Grubbs et coll.¹⁴⁵ a permis de mettre en évidence que l'étape de dissociation de la phosphine est l'étape déterminante de la réaction de métathèse. Ainsi, il a été suggéré que la grande activité du catalyseur **E** et de ses analogues puisse être due à l'augmentation de la capacité de ces ligands à promouvoir cette étape critique. Deux possibilités sont envisagées - soit l'oléfine est fixée avant la perte du groupe PCy₃, soit la phosphine se dissocie pour générer un intermédiaire à 14 électrons avant l'arrivée de l'oléfine.

Une étude cinétique a montré que l'étape d'initiation de la réaction de métathèse est indépendante de la concentration en oléfine ce qui laisse penser que l'étape déterminante est la dissociation de la phosphine. L'intermédiaire à 14 électrons ainsi obtenu, de formule générale LCl₂Ru=CH ϕ (L étant le ligand dérivant de l'imidazole) peut soit être piégé par la phosphine avec la constante de vitesse k₋₁ (régénération de l'alkylidène de départ), soit se lier au substrat oléfinique pour permettre la réaction de métathèse avec la constante de vitesse k₂ (figure 100).

¹⁴⁴ M Scholl ; S Ding ; CW Lee ; RH Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953-956.

¹⁴⁵ MS Sanford ; M Ulman ; RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 749-750.

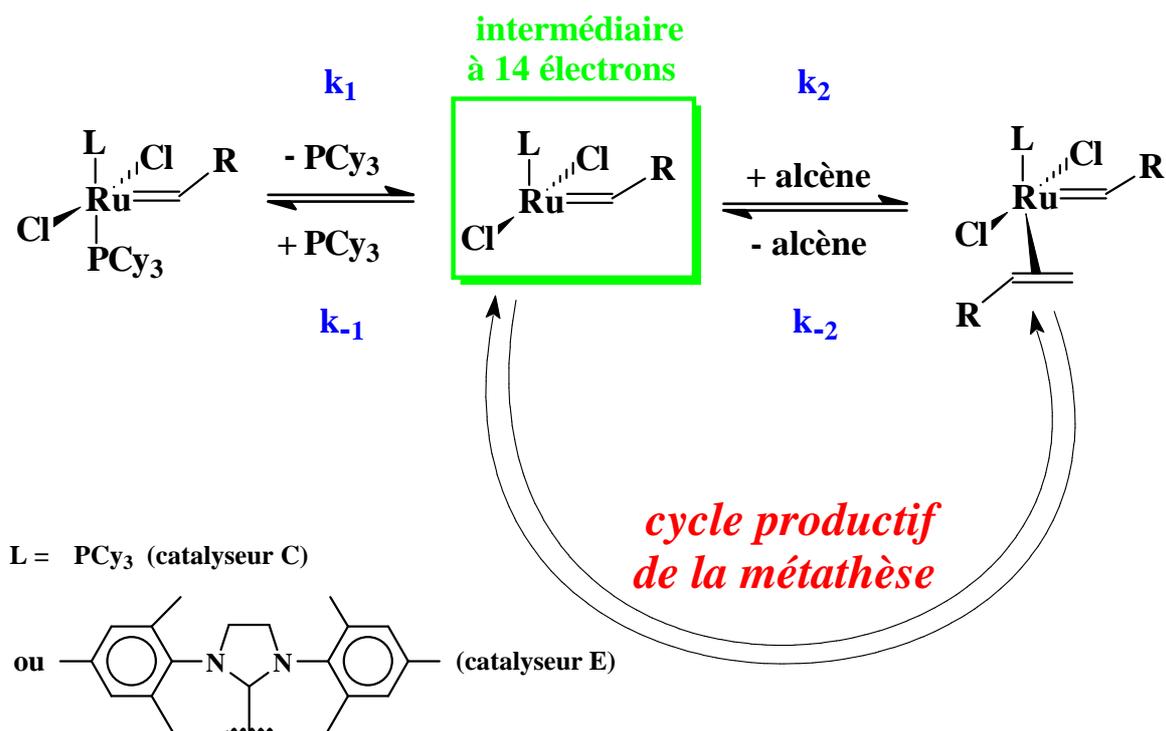


Figure 100 : Possibilités d'évolution de l'intermédiaire à 14 électrons généré par la perte d'une phosphine.

Les rapports k_1/k_2 dans le cas des catalyseurs **C** (figure 89) et **E** (figure 92) ont pour valeurs respectives 15300 et 1,25, ce qui signifie qu'une petite quantité de l'intermédiaire à 14 électrons est capable d'induire de nombreux cycles productifs de métathèse dans le cas du catalyseur **E**. En comparaison, les constantes k_{-1} et k_2 sont du même ordre pour le catalyseur **C** : l'étape d'initiation sera relativement rapide mais la fixation de l'oléfine sera en compétition avec celle d'une phosphine. Ainsi l'intermédiaire à 14 électrons formé à partir du catalyseur **C** induit relativement peu de cycles avant d'être piégé par une phosphine libre.

Après avoir défini en détail le mécanisme de la réaction de métathèse, nous nous sommes intéressés à l'application de la métathèse des alcènes pour la synthèse de dérivés glycosidiques et pour la modification de polymères.

II.4. Exemples d'application de la métathèse en chimie fine

Les applications de la métathèse en chimie fine sont extrêmement nombreuses.¹¹⁷ Compte tenu de la finalité de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'utilisation de ce système catalytique en chimie des glucides, des produits naturels et des polymères.

Dans le cas d'une métathèse croisée de dérivés glucidiques, la fonction alcène est le plus souvent portée par un groupement fixé en position anomérique du glucide. Ce sucre peut être sous la forme pyranose ou furanose. La réaction peut être schématisée comme indiqué sur la figure 101.

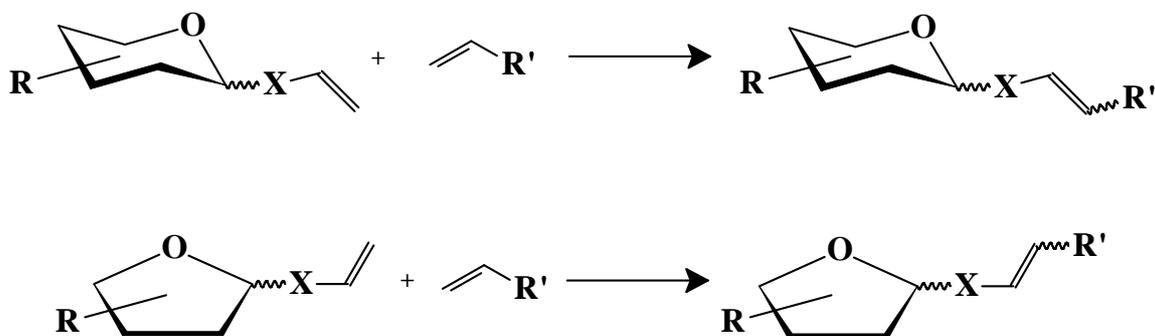
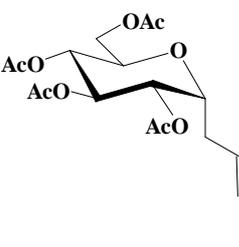
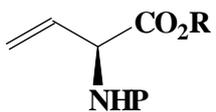
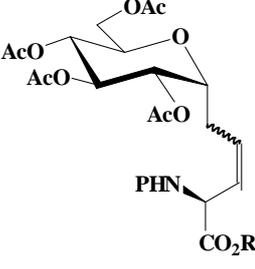
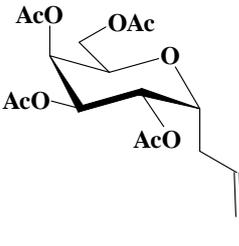
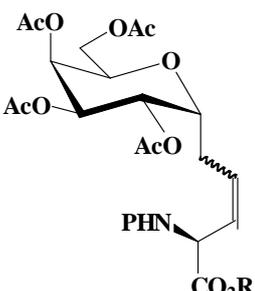
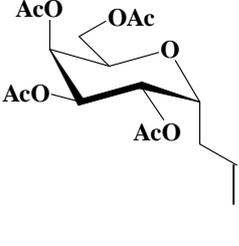
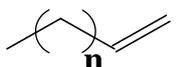
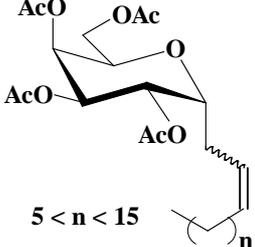
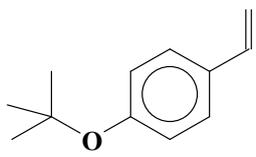
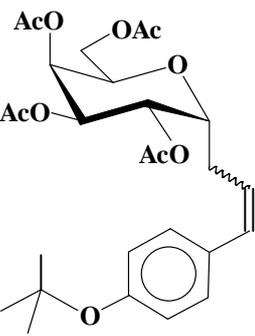


Figure 101 : Schéma général de la réaction de métathèse croisée mettant en jeu des glucides.

Cette stratégie de synthèse est assez utilisée dans la synthèse de molécules plus ou moins complexes à base de glucides ou de polyglucides. Quelques exemples de synthèses sont répertoriés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Quelques exemples de métathèse croisée en synthèse de dérivés glucidiques.

Dérivé glucidique	Réactif éthylénique	Produit	Catalyseur	R (%) ^a	Réf
			D (figure 92)	82%	146
	R = Bn P = Fmoc			62%	
	 5 < n < 15	 5 < n < 15	C (figure 89)	62-77%	147
				72%	

a : Rendements de réaction

Cette réaction de métathèse croisée a aussi été utilisée pour le couplage entre un acide aminé insaturé (allylglycine) protégé et un mono, tri, ou hexasaccharide *O*-allylique peracétylé pour conduire à des composés de base de molécules potentiellement actives contre

¹⁴⁶ EG Nolen ; AJ Kurish ; KA Wong ; MD Orlando, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 2449-2453.

¹⁴⁷ O Plettenburg ; C Mui ; V Bodmer-Narkevitch ; CH Wong, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 622-626.

le cancer humain, par traitement immunothérapeutique.¹⁴⁸ La figure 102 décrit la synthèse d'un hexaglycosylaminoacide.

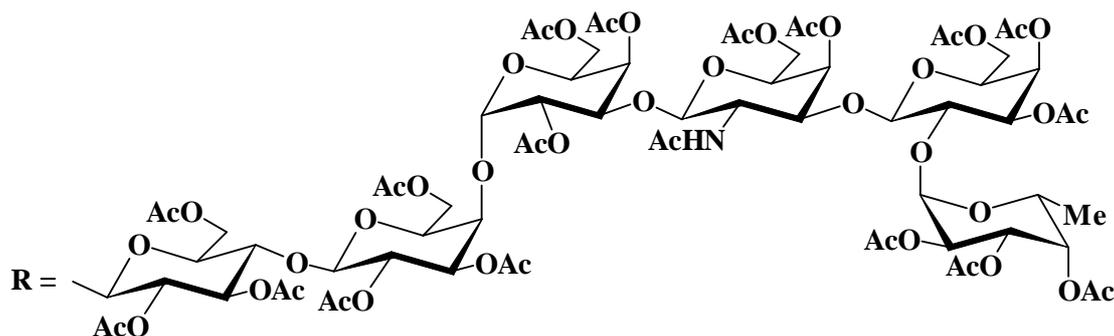
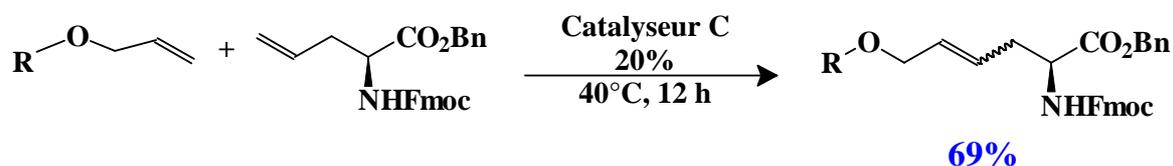


Figure 102 : Synthèse d'un hexasaccharide allylglycine par métathèse des alcènes.¹⁴⁸

Un cas particulier de la réaction de métathèse croisée consiste à faire réagir une molécule éthylénique sur elle-même pour former un composé symétrique : c'est l'homodimérisation (figure 103).

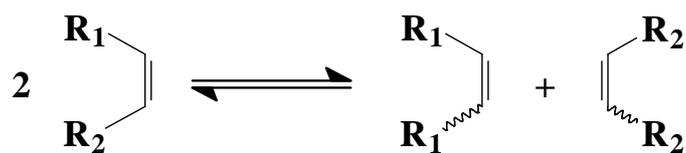
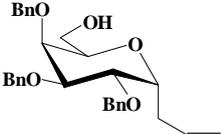
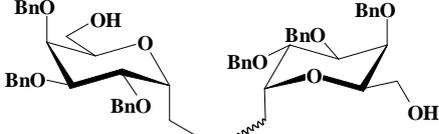
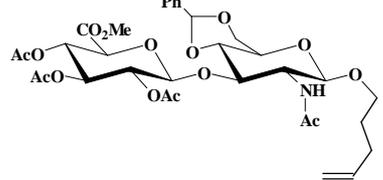
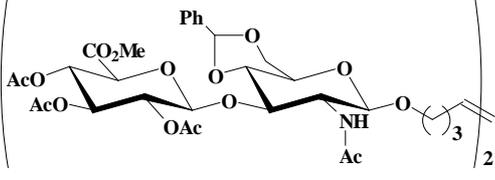
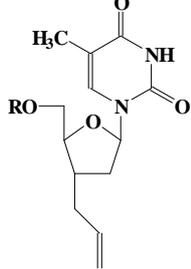
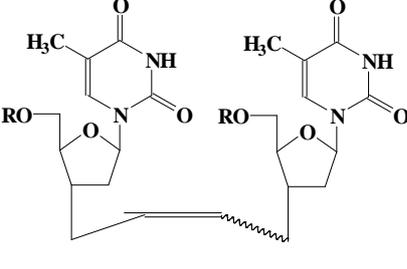


Figure 103 : Schéma général de l'homodimérisation par métathèse.

Quelques-unes des molécules formées par utilisation du catalyseur C sont représentées dans le tableau 12.

¹⁴⁸ K Biswas ; DM Coltart ; SJ Danishefsky, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 6107-6110.

Tableau 12 : Quelques exemples « d'homodimérisations » réalisées en présence du catalyseur C.

Réactif de départ	Homodimère	R (%) ^a	Réf
		86	149
		90	150
 <p>R = <i>t</i>-butyldiphénylesilyl</p>	 <p>R = <i>t</i>-butyldiphénylesilyl</p>	45	151

a – Rendements de réaction

L'homodimérisation, surtout sur des dérivés glycosidiques, peut être suivie par une autre métathèse, par fermeture de cycle cette fois, afin d'obtenir un dimère cyclique. Par exemple, des dimères de cyclodextrines reliées par deux chaînes hydrocarbonées ont été synthétisés par métathèse suivie d'une hydrogénation des doubles liaisons (figure 104).¹⁵²

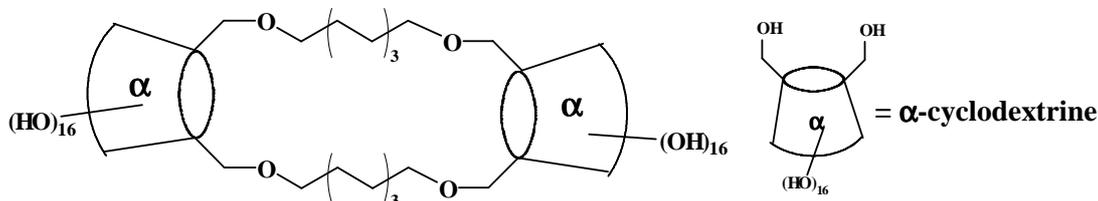


Figure 104 : Dimère cyclique de α -cyclodextrine par succession de greffages de chaînes insaturées, de métathèses et d'hydrogénations.¹⁵²

¹⁴⁹ CC Lin ; T Subramanian ; TS Hus ; GT Fan ; CC Lin, *J. Chinese Chem. Soc.*, 2001, **48**, 55-58.

¹⁵⁰ SM Rele ; SS Iyer ; EL Chaikof, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 89-91.

¹⁵¹ N Batoux ; R Benhaddou-Zerrouki ; P Bressolier ; R Granet ; G Laumont ; MA Aubertin ; P Krausz, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 1491-1493.

¹⁵² T Lecourt ; JM Mallet ; P Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 5533-5536.

Ce même type de stratégie de synthèse a conduit à la synthèse de dimères cycliques à partir d'aminodésoxysaccharides. Cependant, cette synthèse a conduit à une molécule cyclique composée de 4 ou 6 aminodésoxyglucides. Ceci s'explique par une réaction de type ADMet suivie d'une métathèse par fermeture de cycle (figure 105).¹⁵³

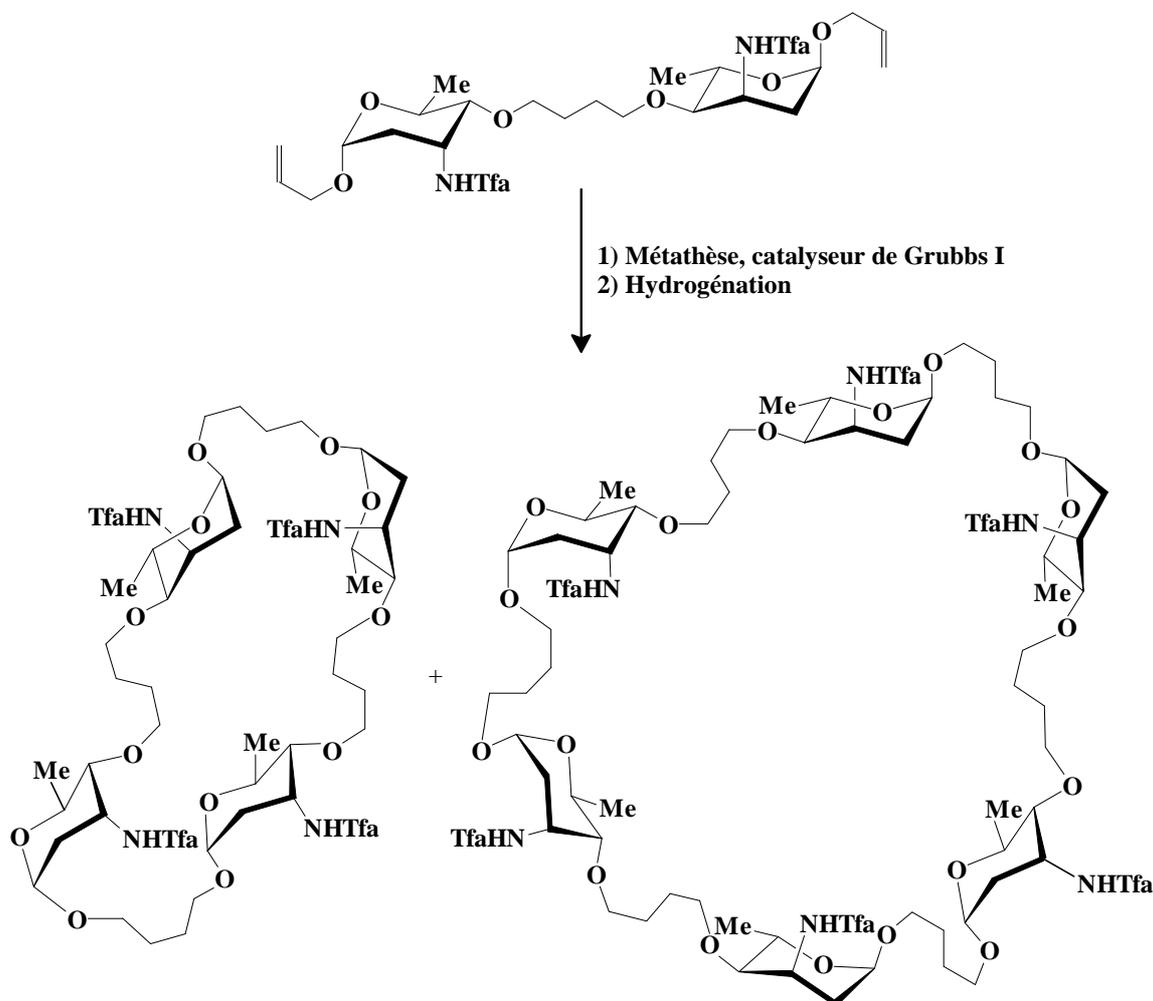


Figure 105 : Compétition entre RCM et ADMet lors de la métathèse d'un composé glucidique possédant deux doubles liaisons.¹⁵³

La réaction de métathèse a aussi été utilisée pour la synthèse de polyesters insaturés. Warwel et coll.¹⁵⁴ ont envisagé deux voies de synthèse de ces polyesters, utilisant deux types différents de métathèse : la métathèse croisée ou l'ADMet (figure 106) à partir de l'ester méthylique d'acide ω -undécylénique. L'ester peut être transestérifié par un diol puis le dimère formé polymérisé (ADMet) ou d'abord dimérisé (CM) puis transestérifié.

¹⁵³ GW Chen ; A Kirschning, *Chem. Europ. J.*, 2002, **8**, 2717-2729.

¹⁵⁴ S Warwel ; J Tillack ; C Demes ; M Kunz, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 1114-1121.

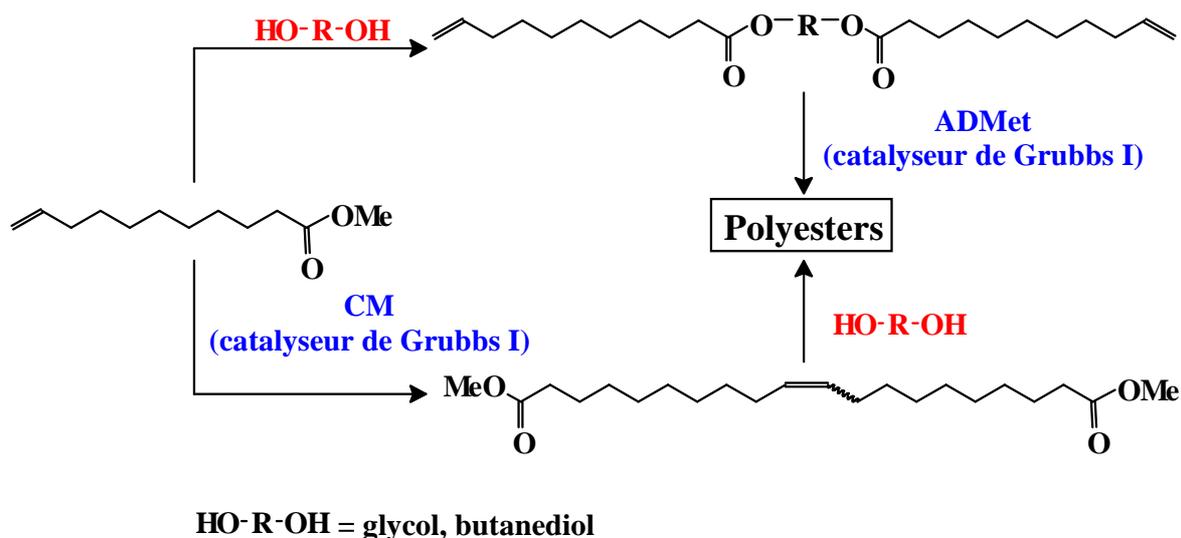


Figure 106 : Synthèse de polyesters par métathèse d'acides gras insaturés selon Warwel et coll.¹⁵⁴

Malecka et coll.¹⁵⁵ ont aussi utilisé la métathèse de type ADMet dans le cadre de la copolymérisation de divinyltetraéthoxydisiloxane et de 1,9-décadiène. Le composé obtenu est représenté sur la figure 107.

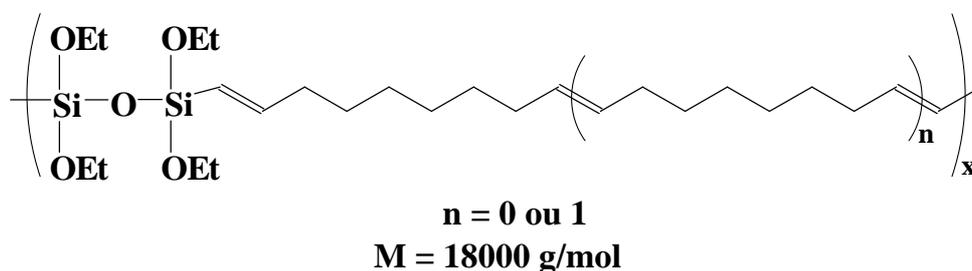


Figure 107 : Représentation du copolymère divinyltetraéthoxydisiloxane/1,9-décadiène obtenu par métathèse.¹⁵⁵

Toujours dans le cadre de la synthèse de polymères, il est possible d'appliquer la ROMP en émulsion à la synthèse de latex polybutadiène ou polynorbornène,^{156,157} par action du catalyseur de Grubbs de première génération. Après évaporation des solvants, les deux polymères ont la forme d'éponges, possédant un grand nombre de cavités. Les métathèses ADMet et ROMP ont aussi été utilisées pour des polymérisations par contact. Ceci permet de créer des ponts entre deux surfaces par greffage et polymérisation d'initiateurs éthyléniques tels que le cyclooctène ou le méthylidènenorbornène. Les polymères formés par métathèse sont alors reliés aux deux surfaces de type métalliques et/ou élastomères, comme l'indique la

¹⁵⁵ E Malecka ; B Marciniec ; C Pietraszuk ; A Cameron Church ; KB Wagener, *J. Molec. Cat. A Chem.*, 2002, **190**, 27-31.

¹⁵⁶ H Deleuze ; R Faivre ; V Herrogoez, *Chem. Commun.*, 2002, 2822-2823.

¹⁵⁷ JP Clavierie ; S Viala ; V Maurel ; C Novat, *Macromolecules*, 2001, **34**, 382-388.

figure 108.¹⁵⁸ Cette méthode de réticulation entre deux surfaces possède une grande importance pour l'observation de phénomènes d'adhésion.

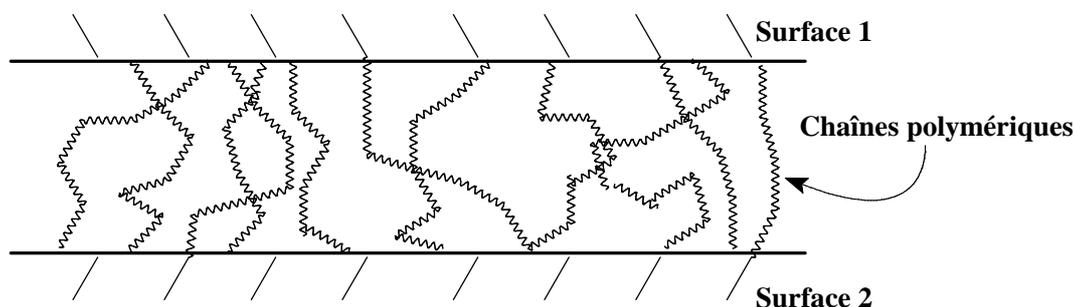


Figure 108 : Polymérisation par contact – Obtention de réticulation entre deux surfaces distinctes.¹⁵⁸

La métathèse a aussi été appliquée pour la synthèse des polymères insaturés de type poly(γ -alkyl-L-glutamate) contenant des proportions variables d'unités γ -décényl-L-glutamate (figure 109).¹⁵⁹ On observe ici aussi une réticulation des poly(γ -décényl-L-glutamate) par métathèse des alcènes.

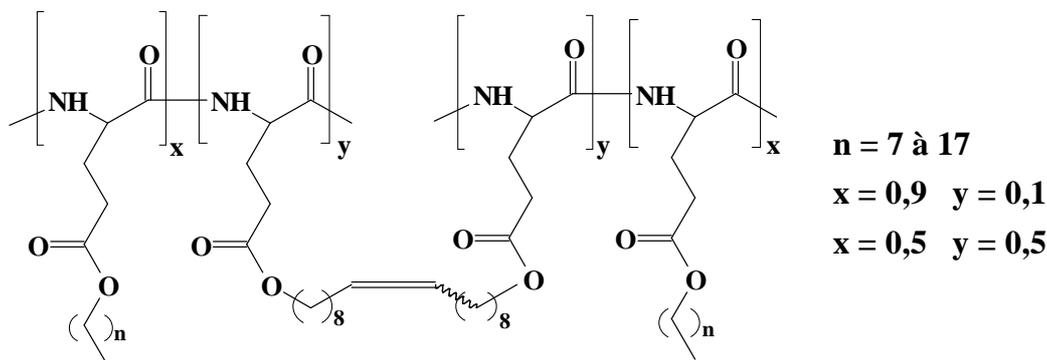


Figure 109 : Représentation d'un poly(γ -alkyl-L-glutamate) réticulé obtenu par métathèse des alcènes.¹⁵⁹

La métathèse, réalisée en présence des catalyseurs de Grubbs de première et deuxième génération, peut être suivie directement de l'hydrogénation des doubles liaisons générées par la réaction. Cette hydrogénation a lieu sans ajout de catalyseur spécifique, simplement par mise du milieu réactionnel sous atmosphère ou sous haute pression de dihydrogène.¹⁶⁰

¹⁵⁸ KC Caster ; EF Tokas ; CG Keck ; ME Hontz, *J. Molecular Cat. A Chem.*, 2002, **190**, 65-77.

¹⁵⁹ DS Poche ; LL Malter ; JM Perrault, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1999, **40**, 922-923.

¹⁶⁰ J Louie ; CW Bielawski ; RH Grubbs ; *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11312-11313.

III. Résultats et discussion

III.1. Réticulation d'esters simples de cellulose

Notre stratégie de réticulation de la cellulose (figure 110) consiste à acyler le polysaccharide en phase homogène par le chlorure d'acide ω -undécylénique (LiCl/DMA, DMAP, micro-ondes). L'ester insaturé de cellulose est ensuite soumis à la réaction de métathèse des alcènes, par action du catalyseur de Grubbs de première génération (catalyseur C, figure 89).

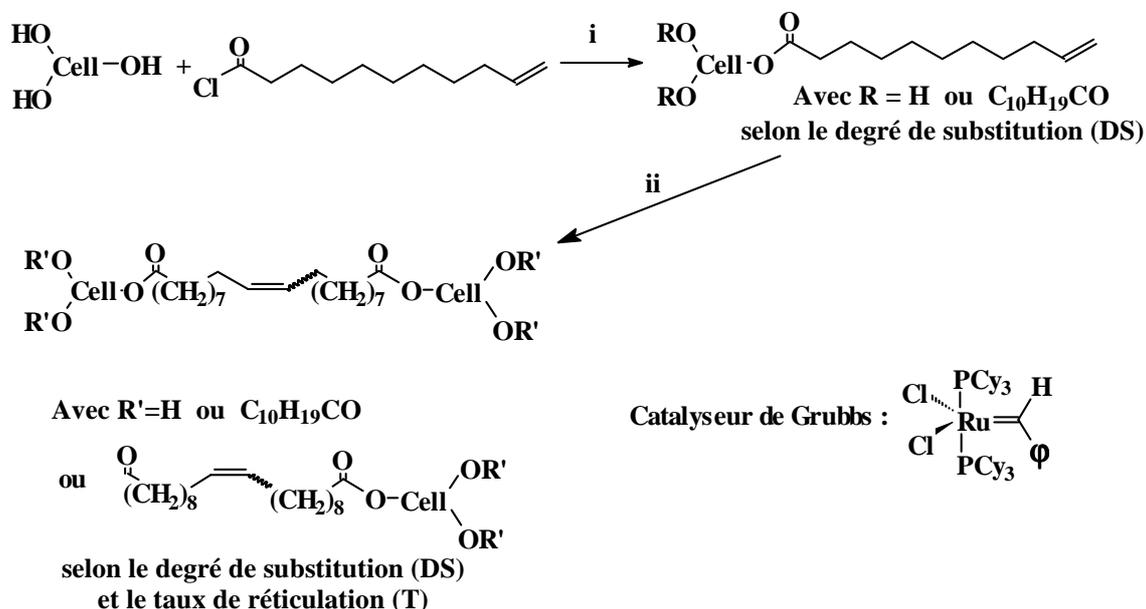


Figure 110 : Schéma réactionnel suivi au cours de la réticulation de cellulose par métathèse.
i - DMAP, dans LiCl/DMA, irradiation micro-ondes ; ii - Catalyseur de Grubbs, dichlorométhane, sous argon, 2 heures.

III.1.1. Synthèse d' ω -undécénoate de cellulose

En nous appuyant sur les résultats de la première partie, nous avons utilisé le système cellulose microcristalline/DMAP/chlorure d'acide, irradié dans un four micro-ondes domestique.

Pour ces expérimentations, 5 et 6 équivalents de chlorure d'acide par unité glycosidique ont été utilisés. Ces quantités de réactif permettent l'obtention d'une cellulose suffisamment substituée (DS > 1,5 ; cf première partie) pour être soluble dans le dichlorométhane, qui est le

solvant de la réaction de métathèse. La dissolution de la cellulose microcristalline dans le système LiCl/DMA a été réalisée comme dans la partie précédente. Après un séjour au dessiccateur et un échange de solvant au méthanol et au DMA, la cellulose est dissoute dans un mélange LiCl/DMA (voir partie expérimentale). Après dissolution à froid d'un équivalent de DMAP et addition de chlorure d'acide undécylénique, on active par irradiation micro-ondes. Cette irradiation est réalisée à une puissance moyenne de 180 W, par impulsions de 700 W. L'ester obtenu est purifié par la méthode de précipitation-dissolution avec du méthanol et du chloroforme respectivement. Les résultats obtenus pour cette série de réactions sont répertoriés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Acylation de cellulose microcristalline par le chlorure d'acide ω -undécylénique en présence d'1 équivalent de DMAP, par activation dans un four micro-ondes domestique.

Entrée	éq. de chlorure d'acide	Temps d'irradiation (min)	R _{mass} (%)	DS	R _{mol} (%)
1	5	2,0	182	1,4	74
2		2,5	213	1,9	72
3		3,5	188	2,1	75
4	6	1,5	248	1,0	90
5		2,0	261	1,4	92
6		2,5	224	1,7	80
7		2,5	262	1,7	95
8		3,0	286	1,9	96
9		3,5	240	2,0	79
10		3,5	295	2,0	96
11		4,0	287	2,0	94

Le temps de réaction est un facteur prépondérant dans l'évolution du DS des esters de cellulose synthétisés dans un four micro-ondes domestique. En effet, dans le cas de l'utilisation de 6 équivalents de chlorure d'acide par unité glucidique (figure 111), le DS augmente de façon linéaire avec l'augmentation du temps d'irradiation, jusqu'à 1,9 pour 3 minutes d'activation micro-ondes. Il se stabilise ensuite à 2,0 pour des temps de réaction supérieurs à 3 minutes et trente secondes. Dans le cas de l'utilisation de cinq équivalents de chlorure d'acide, on observe des degrés de substitution tout à fait comparables à ceux obtenus avec 6 équivalents. En revanche, les rendements massiques et molaires obtenus avec 5 éq. de

chlorure d'acide sont inférieurs à ceux observés pour 6 équivalents. D'autre part, les entrées 6 et 7, et 8 et 9 du tableau 13 montrent que les réactions dans un réacteur micro-ondes domestique sont reproductibles. Notons aussi que les esters de DS inférieur à 1,4 sont difficilement solubles dans le dichlorométhane et ne seront donc pas systématiquement utilisés comme matière première de la réaction de métathèse.

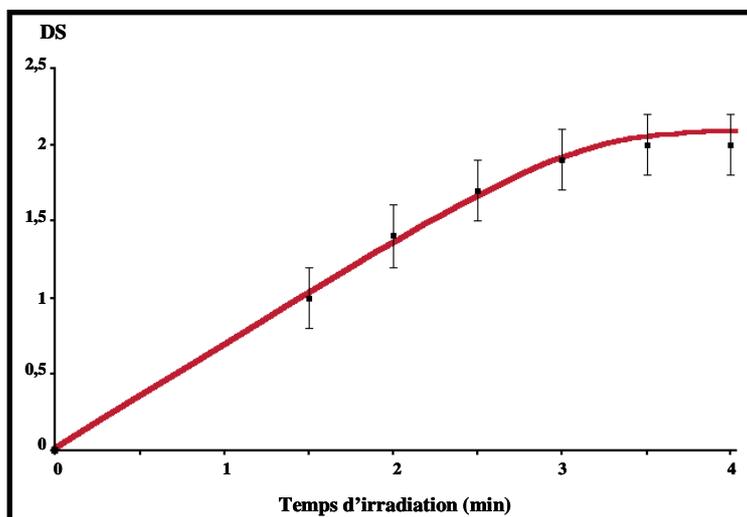


Figure 111 : Evolution du degré de substitution d'esters undécyléniques de cellulose en fonction du temps d'irradiation micro-ondes (conditions : chlorure d'acide *w*-undécylénique 6 éq., DMAP 1 éq).

De manière générale, les degrés de substitution et les rendements de ces expériences sont comparables à ceux obtenus lors de l'acylation de cellulose par le chlorure d'acide laurique sous irradiation micro-ondes dans un réacteur de laboratoire.

III.1.2. Réticulation par métathèse

III.1.2.1. Système - Résultats

Le catalyseur choisi pour réaliser la métathèse des alcènes est le benzilidène bis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthénium (catalyseur C, figure 89) du fait de sa facilité d'utilisation et en raison de sa tolérance aux fonctions oxygénées, notamment aux groupements carbonyle et hydroxyle présents sur les esters de cellulose.

Afin de pouvoir analyser les produits obtenus, nous avons mis en place un paramètre permettant la caractérisation des films plastiques de cellulose réticulée. Nous avons à cet effet déterminé le taux de réticulation T, caractéristique du nombre de ponts formés par métathèse entre les molécules de cellulose. Ce taux de réticulation correspond au rendement de

conversion de l'esther undécylénique en diester eicosènedioïque. Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées afin de déterminer le taux de réticulation.

- La chromatographie sur couche mince préparative nous a permis de calculer ce rendement par séparation des acides ω -undécylénique et eicosènedioïque récupérés après saponification (figure 112).

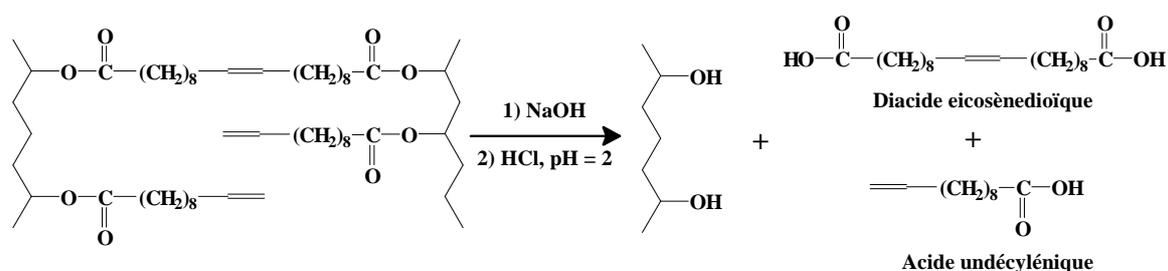


Figure 112 : Saponification d'esters réticulés de cellulose microcristalline.

- Toujours après saponification, le taux de réticulation T a aussi été calculé par analyse RMN du proton du mélange d'acides et utilisation des intégrations des protons des différents acides.

- Une troisième méthode consiste en la transestérification des esters cellulosiques par action de méthylate de sodium (figure 113) et analyse par CPG du mélange des esters méthyliques d'acides gras.

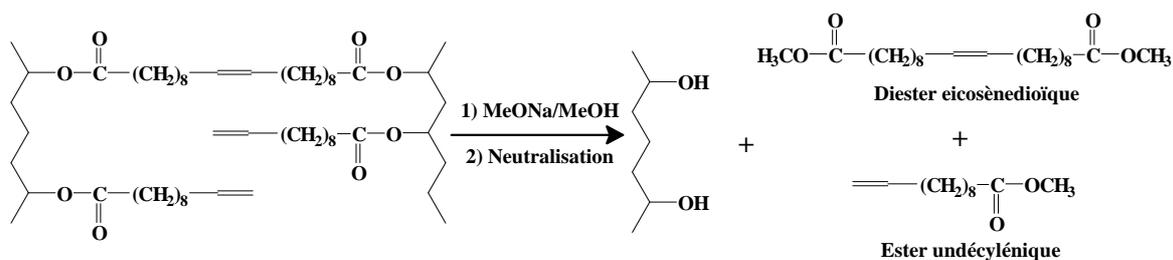


Figure 113 : Transestérification d'esters réticulés de cellulose microcristalline.

Une étude comparative de ces trois voies d'analyse a montré que les résultats obtenus étaient sensiblement identiques dans les trois cas (marge d'erreur de 5%). Ces trois méthodes ont donc été utilisées indifféremment au cours des mesures.

Des essais préliminaires nous ont permis de déterminer les conditions réactionnelles optimales. Nous avons tout d'abord réalisé la métathèse d'un ester de cellulose de DS = 2,1, en dissolvant 200 mg de cet ester dans 5 mL de dichlorométhane dégazé. Puis 15% molaire de catalyseur par mole de double liaison ont été ajoutés. Au bout de 2 minutes, le produit de

réaction est aggloméré sur le barreau aimanté, sous la forme d'un solide très dur et noir. La répétition de ces réactions par dilution de l'ester et par l'utilisation de quantités plus faibles de catalyseur métathétique, nous a permis de déterminer la concentration minimale d'ester dans du dichlorométhane. En effet, pour des concentrations supérieures à 4 g d'ester pour 100 mL de solvant, on obtient la plupart du temps des gels quand le taux de réticulation dépasse 15%. Les esters de cellulose sont séparés en deux catégories :

- Les esters de $DS < 1,9$ sont dissous à raison de 2 g pour 100 mL de dichlorométhane.
- Les esters de $DS \geq 1,9$ sont dissous à une concentration d'1 g pour 100 mL de solvant.

Ces expériences préliminaires nous ont aussi permis de déterminer le temps nécessaire à la réalisation de la réaction. Pour cela, l'influence du temps de réaction sur l'évolution du taux de réticulation a été déterminée, ce paramètre variant de 30 minutes à 24 heures, pour l'utilisation d'un ester de cellulose de $DS = 2,1$. Après 2 heures de réaction, le taux de réticulation n'évolue plus.

Avant de réaliser une étude plus complète des paramètres de la réaction de métathèse appliquée aux esters insaturés de cellulose, il était nécessaire de vérifier sa reproductibilité. Pour cela, pour des esters de cellulose de DS variables, la métathèse des alcènes a été réalisée avec des pourcentages de catalyseurs identiques, à concentration d'esters et température identiques (tableau 14).

Tableau 14 : Essais de reproductibilité de la métathèse appliquée à des undécénoates de cellulose.

Entrée	DS de l'ester	%cat (%) ^a	T (%) ^b	Aspect de la solution ^c
1	1,7	0,25	47	liquide
2		0,25	51	liquide
3	1,9	0,20	42	liquide
4		0,20	44	liquide
5	2,1	0,45	65	gel
6		0,45	62	gel
7	2,5	0,20	53	gel
8		0,20	56	gel

a – Pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs par double liaison ; b – Taux de réticulation, déterminé par CCM, RMN et/ou CPG avec une incertitude de $\pm 5\%$; c – Après réaction.

La réaction est reproductible avec une marge d'incertitude inférieure à 5%¹⁶¹. Ces résultats montrent aussi la très faible quantité de catalyseur nécessaire à l'obtention de taux de réticulation élevés. En effet, si on examine par exemple les entrées 5 et 6, seulement 0,45% molaire de catalyseur métathétique sont nécessaires à l'obtention de plus de 60% de taux de réticulation. Ce pourcentage de catalyseur est très inférieur à ceux utilisés dans le cas de métathèses d'esters d'acides gras ou d'autres types de composés, donnés dans la littérature (en général, entre 5 et 20% molaires).¹⁵⁶

Une autre série d'essais de métathèse a été effectuée sur des esters de cellulose de DS égaux à 1,4, 2,5 et 2,8. Les pourcentages de catalyseur utilisés dans ce cas, les taux de réticulation et l'aspect des solutions de cellulose réticulée sont donnés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Résultats des réactions de réticulation par métathèse d'esters ω -undécylénique de cellulose microcristalline de DS 1,4, 2,5 et 2,8.

Entrée	DS de l'ester	% cat (%) ^a	T (%) ^b	Aspect de la solution ^c
1	1,4	0,1	19	gel
2		0,2	38	gel
3		0,4	64	gel
4	2,5	0,1	54	liquide
5		0,2	56	gel
6	2,8	0,3	30	liquide
7		0,7	59	gel
8		5,7	56	gel

a – Pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs par double liaison ; b – Taux de réticulation, déterminé par CCM, RMN et/ou CPG avec une incertitude de $\pm 5\%$; c – Après réaction.

Dans le cas d'un ester undécylénique de DS égal à 1,4, le taux de réticulation augmente rapidement pour l'utilisation de faibles pourcentages de catalyseur. On observe aussi la formation de gels dans tous les cas. Au contraire, dans les cas d'esters de cellulose de DS supérieurs, ces gels ne sont pas toujours observés à la fin de la réaction. La viscosité de la solution d'ester de DS = 1,4 de départ est la cause de cette apparition de gel pour toute valeur de T, les solutions dans le cas des autres esters n'étant pas visqueuses. Cependant, dans le cas

¹⁶¹ Le taux de réticulation T a été déterminé indifféremment par isolement du produit, RMN ¹H et/ou CPG, puisque des essais de ces trois méthodes de caractérisation sur la même expérience ont conduit à des valeurs de T identiques, avec une incertitude de $\pm 5\%$.

de l'ester de $DS = 2,8$ (entrée 6 à 8), on observe la formation de ce gel dans le cas des taux de réticulation au-delà de 56%. Apparemment, dans ce cas, on atteint un plateau aux alentours de 60% puisque l'utilisation de 0,7% et 5,7% de catalyseur donnent sensiblement le même résultat. Les produits obtenus sont convertis en films plastiques directement après réaction. Le casting a été réalisé par évaporation du solvant à pression et température ambiante. Ces films sont ductiles et résistants. Un exemple de film est représenté sur la figure 114.



Figure 114 : Film plastique de cellulose réticulée par métathèse ($DS = 2,8$; $T = 30\%$).

L'étude de l'évolution du taux de réticulation est importante pour déterminer le seuil solution/gel et l'influence de la quantité de catalyseur sur son évolution. Nous avons réalisé cette étude sur des esters de DS 1,7, 1,9 et 2,0. Les courbes représentées par la figure 115 traduisent les résultats obtenus et l'évolution de T en fonction du pourcentage de catalyseur.

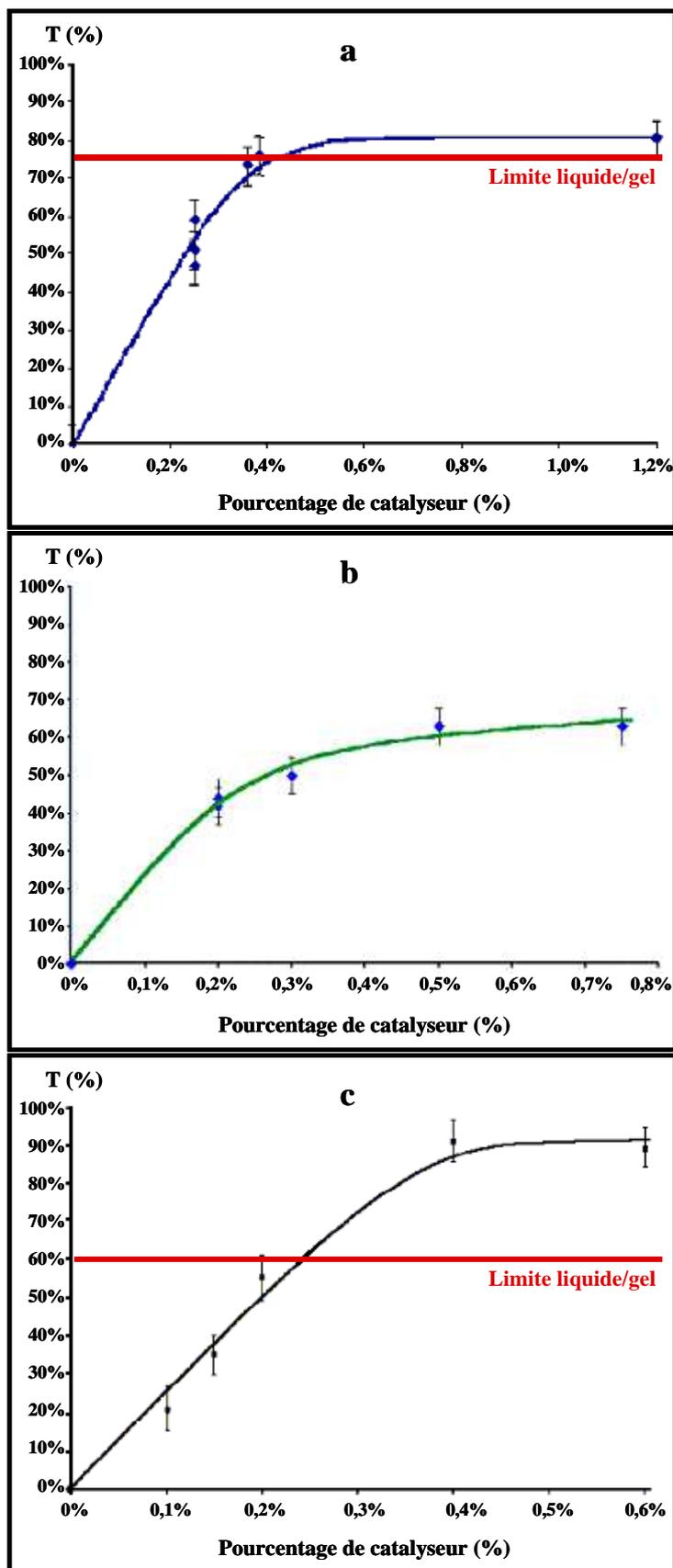


Figure 115 : Étude de la réaction de métathèse pour des esters de cellulose de DS égaux à 1,7 (a), 1,9 (b) et 2,0 (c).

La métathèse de l'ester de DS = 1,7 se traduit par une augmentation très rapide de T jusqu'à environ 60% pour moins de 0,25% de catalyseur et on observe un plateau aux alentours de 80% pour des quantités de catalyseur supérieures à 0,3%. De plus, au cours de ces expériences, l'apparition de gels est observée pour des taux de réticulation compris entre 60 et 80%.

Dans le cas de l'ester de DS = 1,9, un plateau à 63% est obtenu pour des pourcentages de catalyseur supérieurs à 0,4%. Cependant, on n'observe pas, dans ce cas, de formation de gels, mais une augmentation de viscosité importante puisque à un taux de réticulation de 63%, le milieu réactionnel est une solution visqueuse. Le seuil de transition liquide/gel est donc situé au-dessus du plateau de taux de réticulation. Notons aussi que ce plateau est inférieur à celui obtenu pour l'ester de DS = 1,7. Cette différence est due à la dilution de la solution d'ester qui est, rappelons le, de 2 g pour 100 mL de dichlorométhane pour l'ester de DS = 1,7 et de 1 g/100 mL pour les esters de DS supérieurs ou égaux à 1,9.

La réticulation de l'undécénoate de cellulose de DS = 2,0 conduit, quant à elle, à un plateau aux alentours de 90% pour des taux de catalyseur supérieurs à 0,4%. Dans ce cas, le seuil liquide/gel est atteint aux alentours de T = 60% puisque à T = 55% (0,2% de catalyseur) la solution est très visqueuse. Même si la concentration en ester de cellulose est la même que celle de l'ester de DS = 1,9, la concentration en double liaison de la solution est supérieure et conduit donc, pour des pourcentages de catalyseur égaux, à des taux de réticulation supérieurs. Dans tous les cas, l'augmentation du taux de réticulation entraîne une augmentation de la viscosité de la solution jusqu'à la formation d'un gel. Cet accroissement de viscosité est un argument important pour montrer que la cellulose a bien été réticulée. En effet, durant la réticulation, il y a création de liaisons intermoléculaires entre deux enchaînements cellulosiques, d'où une augmentation de la masse molaire de l'ester de cellulose. Rappelons que la viscosité et la masse molaire sont directement reliées par la relation de proportionnalité de Mark-Houwink-Sakurada (cf page 18).

III.1.2.2. Stéréochimie - Structures

La métathèse d'un composé éthylénique peut conduire à la formation des deux isomères Z et E de l'homodimère. Pour déterminer la proportion des deux isomères, nous avons analysé par RMN l'acide eicosènedioïque obtenu après saponification des films plastiques réticulés. Pour cela, nous avons tout d'abord réalisé une analyse RMN ^1H de ce diacide (figure 116).

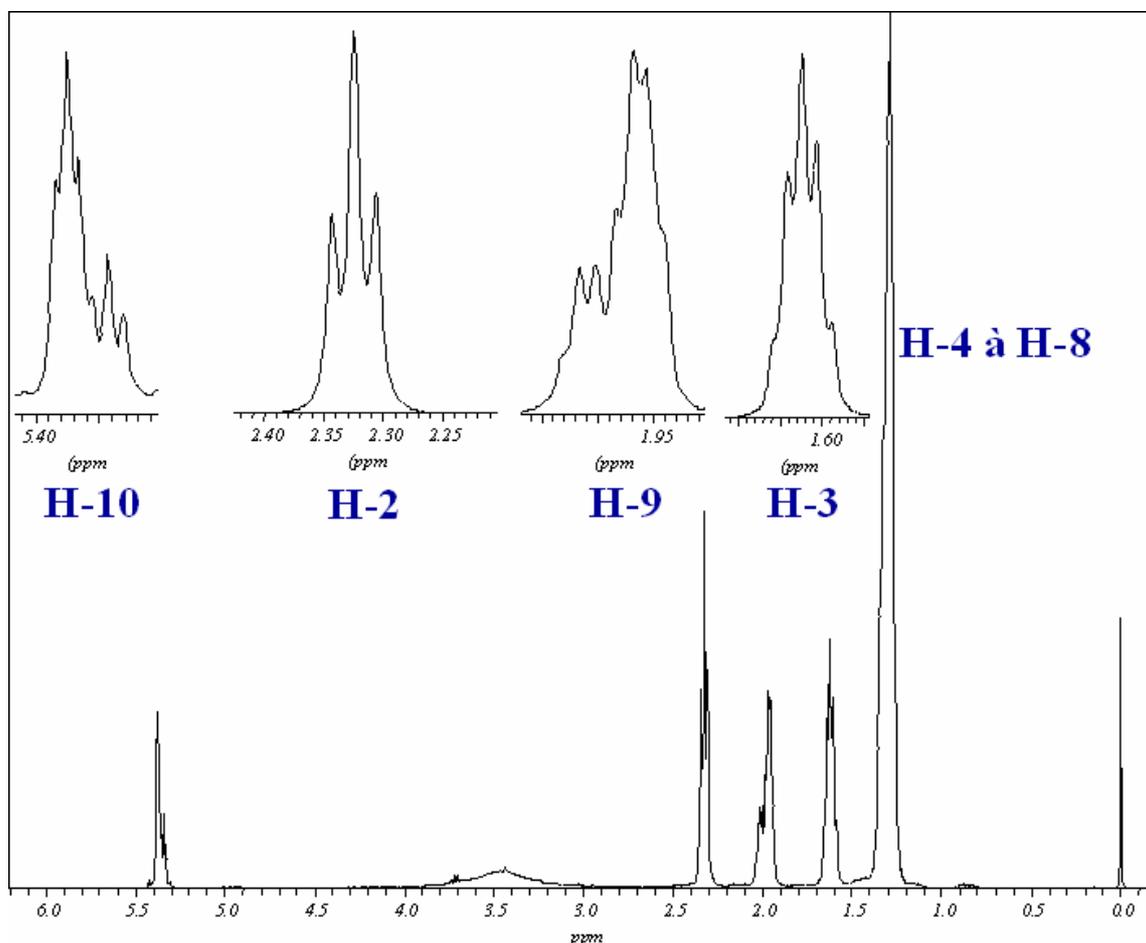
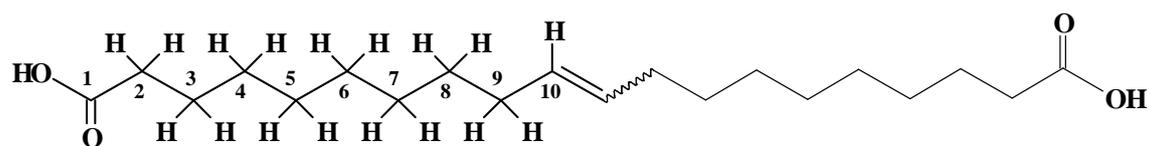


Figure 116 : Attribution des signaux du spectre RMN du diacide eicosènedioïque.

Les signaux des protons en position 10 et 9 résonnant à 5,35 et 2,0 ppm respectivement sont dédoublés du fait de la présence des deux isomères, non séparables par chromatographie sur couche mince préparative. Cependant, la RMN ^1H ne nous permet pas d'attribuer un lieu avec la nature de l'isomère Z ou E. Nous avons alors complété ces résultats par une corrélation proton-carbone (HMQC). La littérature¹⁶² nous indique que les carbones situés en α de la double liaison (dans notre cas, le carbone 9) n'ont pas le même déplacement chimique si l'alcène est Z ou E : le C-9 du composé E aura un déplacement chimique supérieur à celui du composé Z. Cette différence est due à l'effet blindant des hydrogènes en γ de ce carbone dans le cas de l'isomère Z (figure 117).

¹⁶² E Breirmaier ; W Voelter, *Carbon 13 NMR : high resolution methods and applications in organic chemistry and biochemistry*, 3rd Ed, Weinheim, New York, VCH, 1990.

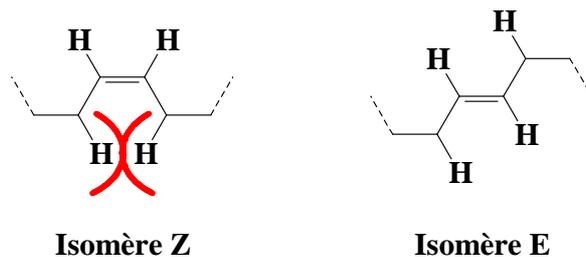


Figure 117 : Positions relatives des atomes d'hydrogène en α de la double liaison dans le cas des isomères Z et E.

A l'appui de cette observation, on peut attribuer, par spectroscopie RMN de corrélation HMQC (^1H - ^{13}C) (figure 118), les déplacements des carbones C-9 des deux isomères ($\delta_{\text{C-9E}} = 32,65$ ppm, $\delta_{\text{C-9Z}} = 27,27$ ppm) et par corrélation, attribuer les déplacements chimiques des protons éthyléniques du diacide, à savoir $\delta_{\text{H-10E}} = 5,38$ ppm et $\delta_{\text{H-10Z}} = 5,32$ ppm. Le rapport d'intégration entre ces deux figures nous a permis d'aboutir au rapport E/Z des deux isomères.

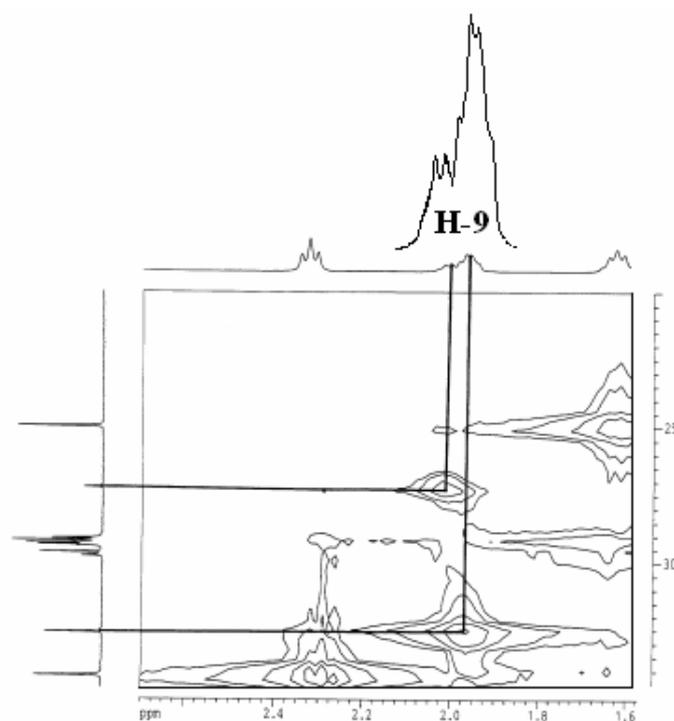


Figure 118 : Agrandissement du spectre de corrélation HMQC du diacide relatif aux signaux des atomes de carbone et d'hydrogène en position 9.

Dans tous les cas, on n'observe pas de forme réellement prépondérante d'un des deux alcènes : les proportions E/Z varient de 1/1,6 à 4,5/1, indépendamment du taux de réticulation, du DS de l'ester de départ ou de la dilution.

Afin d'éliminer le catalyseur de métathèse en fin de réaction, le polymère réticulé a été purifié par précipitation par addition de méthanol. Après filtration, nous avons tenté de redissoudre le précipité dans des solvants organiques tels que le chloroforme, le dichlorométhane ou le toluène, mais sans succès. Le polymère en suspension tend à gonfler en s'imbibant de solvant, mais on n'obtient pas de solution homogène de cellulose réticulée. De ce fait, dans tous les cas, nous avons réalisé le casting direct des esters de cellulose réticulée à la fin de la réaction, par lente évaporation du dichlorométhane à pression atmosphérique et température ambiante. Après ce casting, des films plastiques ont été obtenus dans tous les cas. Il faut cependant noter que, dans le cas des gels, les produits filmogènes résultant du casting ne sont pas homogènes (figure 119). Les gels ne sont donc pas de bons candidats à l'obtention de films. Notons aussi que, quel que soit le taux de réticulation des esters, les films plastiques obtenus après métathèse ne sont solubles dans aucun solvant organique, ce qui a rendu leur analyse en RMN impossible.



Figure 119 : Photographie d'un gel de cellulose réticulée après casting.

Ces résultats montrent que l'on peut réticuler la cellulose par réaction de métathèse appliquée aux esters insaturés de ce polysaccharide. Cependant, la formation de gel, même si elle démontre la réticulation, est indésirable pour la formation de films plastiques homogènes.

Deux possibilités ont été envisagées pour réduire la formation de ces gels. La première correspond à la dilution du milieu réactionnel par augmentation du volume de solvant ou par diminution du degré de substitution en chaîne éthylénique. La première méthode ne nous a pas paru appropriée puisque nous souhaitons utiliser le moins de solvant possible. La deuxième voie de dilution lui a été préférée. Compte tenu de l'insolubilité des esters de cellulose de DS inférieurs à 1,4 dans le dichlorométhane, des esters mixtes de cellulose ont été synthétisés en utilisant les chaînes saturées d'acide laurique comme « agents de dilution ».

III.2. Réticulation d'esters mixtes de cellulose

La cellulose microcristalline a tout d'abord été acylée dans les mêmes conditions que précédemment, par un mélange de chlorures d'acides laurique et undécylénique. Ces esters mixtes insaturés de cellulose sont ensuite réticulés par métathèse des alcènes (figure 120).

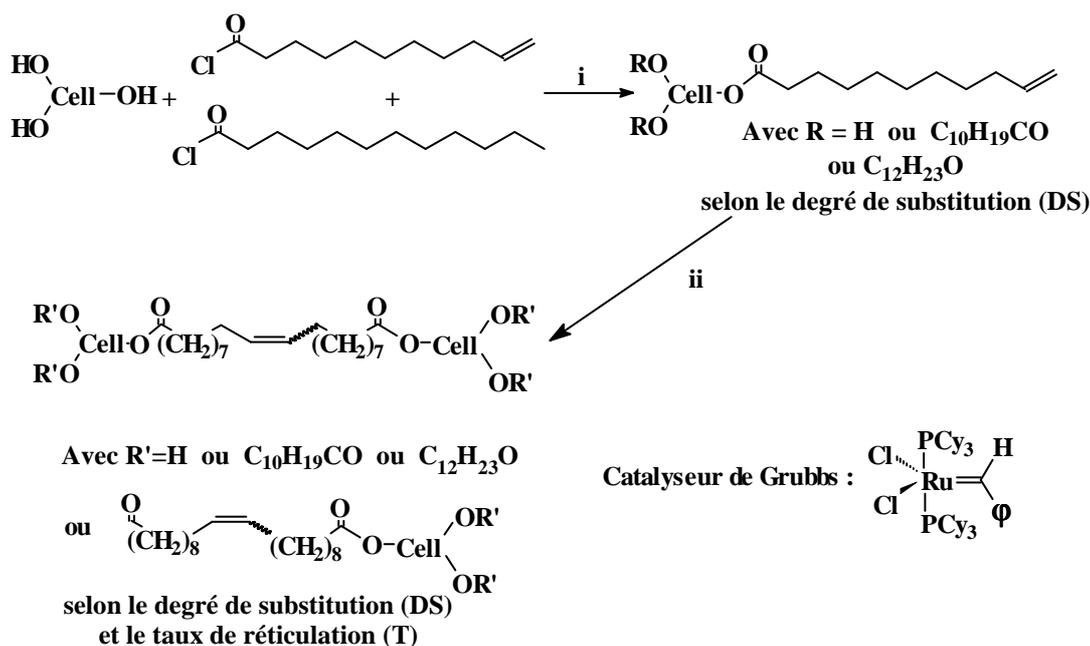


Figure 120 : Schéma réactionnel suivi pour la réticulation d'esters mixtes de cellulose. i - DMAP, dans LiCl/DMA, irradiation micro-ondes ; ii - Catalyseur de Grubbs, dichlorométhane, sous argon, 2 heures.

III.2.1. Synthèse d'esters mixtes de cellulose

Le mode opératoire employé dans ce cas est le même que celui utilisé pour la synthèse des esters undécyléniques de cellulose, par action d'un mélange homogène des deux chlorures

d'acide laurique et undécylénique. Les esters obtenus sont purifiés par précipitation/dissolution avec du méthanol et du chloroforme respectivement. Afin de pouvoir prévoir le degré de substitution en chaîne undécylénique, nous avons été amenés à étudier l'influence de la longueur de chaîne (en C₁₁ ou C₁₂) sur la réactivité du chlorure d'acide. Une série d'expériences a été réalisée en faisant varier le rapport d'équivalents entre les deux chlorures (tableau 16).

Tableau 16 : Synthèse d'esters mixtes laurique/ ω -undécylénique de cellulose microcristalline par activation dans un four micro-ondes domestique, en présence d'1 éq. de DMAP.

Entrée	éq. chlorure d'acide total	%UCI ^a	Temps de réaction	R _{mass} (%)	DS _T ^b	DS _U ^c	%DS _U (%) ^d	R _{mol} (%)
1	6	17	2 min	246	2,1	0,40	19	74
2	6	17	2 min	243	2,1	0,35	17	73
3	6	33	2 min	235	2,2	0,80	36	70
4	6	50	3,5 min	322	2,4	1,17	48	89
5	6	50	3,5 min	322	2,6	1,24	48	86
6	6	50	3,5 min	322	2,8	1,38	49	80
7	6	33	4 min	312	2,5	0,90	36	84
8	6	33	4 min	280	2,4	0,83	34	76
9	6	33	4 min	280	2,3	0,80	35	82
10	6	17	4 min	296	2,5	0,45	18	79
11	4	25	4 min	282	2,1	0,50	24	85
12	4	25	4 min	291	2,1	0,50	23	86
13	4	25	4 min	263	2,3	0,60	26	76
14	4	50	4 min	260	2,4	1,15	48	73

a – pourcentage de chlorure d'acide ω -undécylénique utilisé par rapport à la quantité totale d'équivalent de chlorure d'acide ; b – DS total de l'ester (laurique + ω -undécylénique) ; c - DS ω -undécylénique de l'ester ; d - pourcentage du DS ω -undécylénique par rapport au DS total d'estérification.

Les rendements massiques et molaires indiqués pour chaque expérience ne varient que très peu et sont de l'ordre de 290% et 80% respectivement. Afin de ne pas avoir de problème de dissolution dans le dichlorométhane, nous nous sommes attachés à synthétiser des esters de DS total supérieur à 2. Ces résultats montrent en outre une bonne reproductibilité des

réactions. De plus, il n'y a pas de différence de réactivité entre les chlorures d'acide utilisés, puisque le pourcentage de chlorure d'acide undécylénique employé et le pourcentage en DS undécylénique des esters correspondants sont identiques.

Après leur synthèse, ces esters mixtes de cellulose ont été réticulés par métathèse.

III.2.2. Métathèse d'esters mixtes de cellulose

Le protocole expérimental employé lors des expériences sur les undécénoates simples de cellulose a été repris pour réaliser ces expériences. Les premiers essais de réticulation de ces esters mixtes par métathèse ont donné les résultats indiqués dans le tableau 17.

Tableau 17 : Réticulation d'esters mixtes de cellulose microcristalline.

Entrée	DS _{Total} ^a	DS _U ^b	% cat ^c	T (%) ^d	Aspect de la solution ^e
1	2,1	0,33	2,1	33	liquide
2		0,50	1,7	40	
3		0,50	1,7	45	
4	2,2	0,60	1,7	43	
5		0,60	1,9	50	
6		0,80	0,7	45	
7	2,3	0,80	1,3	76	
8		0,80	1,6	74	
9	2,4	1,10	0,6	54	
10		1,10	0,7	55	
11	2,5	0,90	0,5	42	
12	2,6	1,24	0,3	67	
13	2,7	0,50	1,6	51	
14	3,0	1,45	0,7	52	

a – DS total de l'ester (laurique + ω-undécylénique) ; b - DS ω-undécylénique de l'ester ; c – Pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs par double liaison ; d – Taux de réticulation, déterminé par CCM préparative, RMN et/ou CPG ; e – En fin de réaction.

Ces résultats montrent que la réticulation a bien lieu puisqu'on observe la conversion de l'ester undécylénique en diester eicosènedioïque. Les quantités de catalyseur utilisées dans ce cas sont beaucoup plus importantes que celles employées dans le cas des esters simples

(jusqu'à 2,1%), pour des taux de réticulation inférieurs (76% pour le plus élevé). Les pourcentages de catalyseur restent cependant toujours inférieurs à ceux utilisés dans la littérature pour la métathèse d'autres composés éthyléniques. Cette nécessité d'augmenter la quantité de catalyseur est, bien entendu, due à l'effet de dilution créé en diminuant la proportion de chaînes insaturées dans l'ester de cellulose de départ. Même pour des taux de réticulation élevés, nous n'avons jamais obtenu de gels, ce qui était le but de notre étude sur les esters mixtes de cellulose. Ces observations nous ont conduit à étudier la variation du taux de réticulation en fonction du pourcentage de catalyseur utilisé pour la métathèse d'un ester mixte de DS total égal à 2,0 et de DS undécylénique de 1,0. Cet ester est dissous à raison de 1 g pour 100 mL de dichlorométhane. La réaction se fait en deux heures et les esters réticulés sont transformés en films plastiques, lors du casting, à la fin de la réaction. Ces derniers sont caractérisés par analyse CPG du mélange d'esters méthyliques d'acides gras obtenu après transestérification (étalon interne = acide caprique). Les résultats obtenus sont traduits par la courbe représentée sur la figure 121.

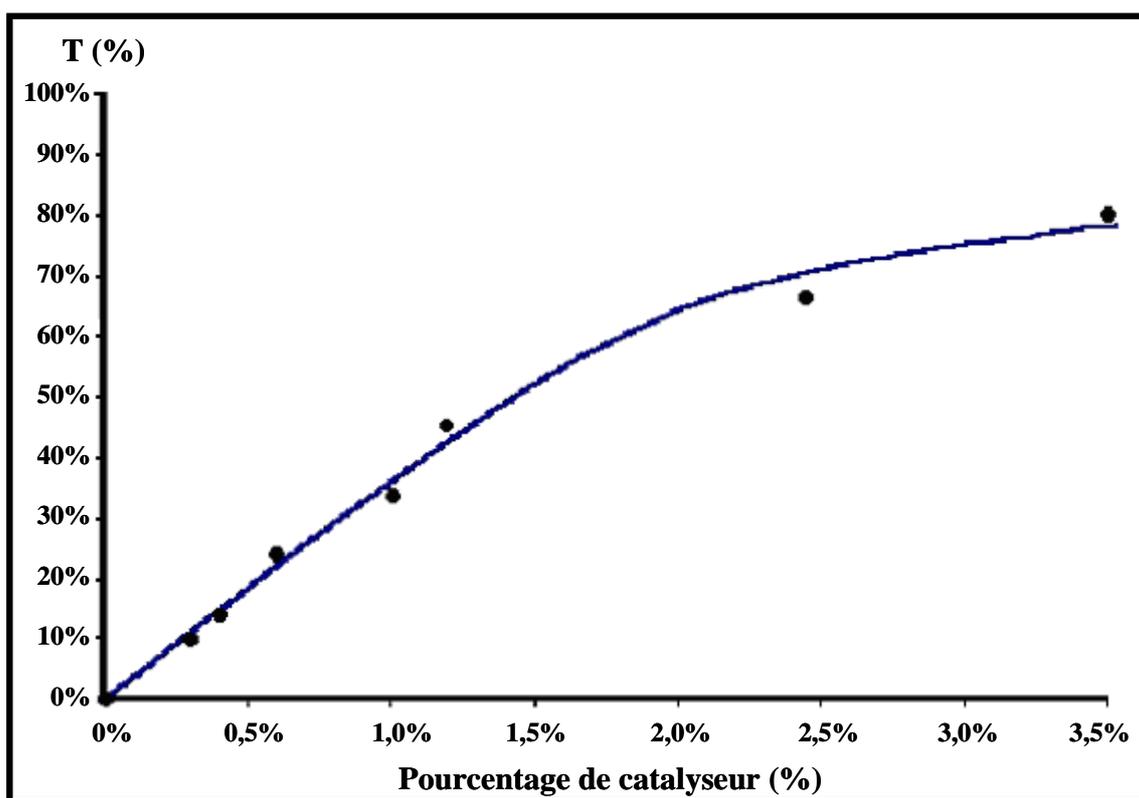


Figure 121 : Évolution du taux de réticulation d'un ester mixte de $DS_T = 2$ et de $DS_U = 1$ en fonction du pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs utilisé.

Dans ce cas, le taux de réticulation augmente de façon linéaire avec l'augmentation du pourcentage de catalyseur, mais moins rapidement que dans le cas d'esters simples, ce qui

permet d'obtenir des taux de réticulation plus variés. De plus, avec cet ester et à cette dilution, on n'observe pas la formation de gels, même à 85% de taux de réticulation. Ces expériences remplissent donc nos deux objectifs, l'obtention d'un panel étendu de taux de réticulation et l'absence de formation de gel.

La série d'expériences suivante a pour but de diminuer les quantités de dichlorométhane utilisées lors de la métathèse. Un ester mixte de cellulose d'un DS total légèrement supérieur au précédent, et d'un degré de substitution en undécylényle de 1,25 (50% du DS total) a été utilisé à cet effet. Il est dissous dans du dichlorométhane à une concentration de 2 g pour 100 mL et la variation de taux de réticulation est étudiée en fonction du pourcentage de catalyseur (figure 122).

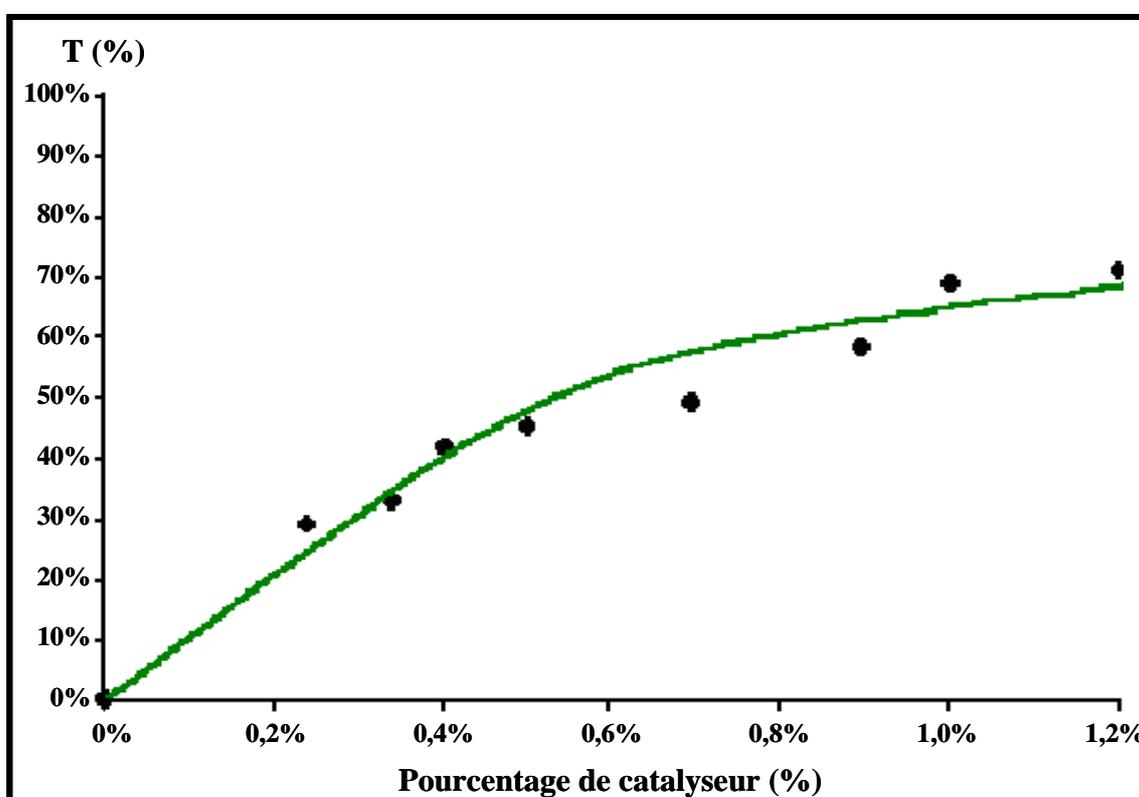


Figure 122 : Évolution du taux de réticulation d'un ester mixte de $DS_r = 2,5$ et de $DS_u = 1,25$ en fonction du pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs utilisé.

Si on compare l'allure de cette courbe à celle obtenue précédemment (figure 121), on remarque une montée plus rapide en taux de réticulation pour des concentrations plus fortes en doubles liaisons. De plus, à cette dilution, la limite liquide/gel se trouve à $T = 70\%$ (1,2% molaire de catalyseur). Après une augmentation linéaire, le taux de réticulation maximale (70%) est atteint plus vite qu'auparavant mais est légèrement inférieur à celui obtenu précédemment.

Comme dans les cas précédents, l'analyse de ces produits de métathèse n'a pas pu être réalisée par RMN puisque après casting, les films plastiques obtenus ne sont plus solubles dans aucun solvant organique. Nous n'avons pu analyser, comme précédemment, que les diacides ou les diméthyl esters obtenus après saponification ou transestérification des films plastiques. La RMN du proton de ces composés montre le même manque de sélectivité de la métathèse pour les isomères Z ou E du nouvel alcène formé.

III.3. Analyse thermique

Des analyses thermiques ont été réalisées sur les esters de cellulose simples et mixtes afin de déterminer l'influence de la quantité de chaînes undécényles dans l'ester de cellulose sur ses températures de transition vitreuse et de dégradation (tableau 17).

Tableau 18 : Comparaison des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles pour des esters de DS total de 2,5 et de DS undécylénique 1,25.

DS_U^a	T_g (°C) ^b	T_d (°C) ^c
0,45	109	188
0,90	91	176
1,26	85	170
2,50	80	165

a - DS ω -undécylénique de l'ester ; b - température de transition vitreuse ; c - température de dégradation.

Les températures de transition dépendent fortement du DS undécylénique : plus le DS_U est important, plus la température de transition vitreuse diminue. Cette même analyse peut être faite pour les températures de dégradation de ces mêmes esters. Ces analyses ont aussi été réalisées sur des esters de DS total de 2,2 et des DS_U de 0,6, 0,8, 1,1, et 2,2. La tendance précédemment décrite est aussi valable dans ce cas.

Les analyses thermiques différentielles ou thermogravimétriques des films plastiques réticulés n'ont pas été réalisées du fait de la présence du catalyseur de métathèse (composé chloré), ceci afin de ne pas détériorer les appareils de mesure (dégagement possible de dichlore durant la montée en température).

Nous avons cependant étudié leur comportement à la chaleur par analyse sur banc köfler des films plastiques réticulés. Alors que les esters de départ ont tendance à ramollir aux alentours de 110°C, et à se dégrader à des températures proches de 170°C, les films de

cellulose réticulée ramollissent entre 160 et 180°C. Dans le cas de films ayant des taux de réticulation au-delà de 35%, on observe une déstructuration apparente au-delà de 250°C. Cette tendance n'est pas observée pour des taux de réticulation inférieurs. La température de dégradation semble donc être plus élevée pour les polymères réticulés que pour les esters de départ.

III.4. Analyse infra-rouge

Les esters de départ ainsi que les films réticulés correspondants ont été caractérisés par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. La figure 123 représente les spectres IR d'un undécénoate de cellulose de DS = 2,2 et d'un film plastique après métathèse ayant un taux de réticulation de 50%.

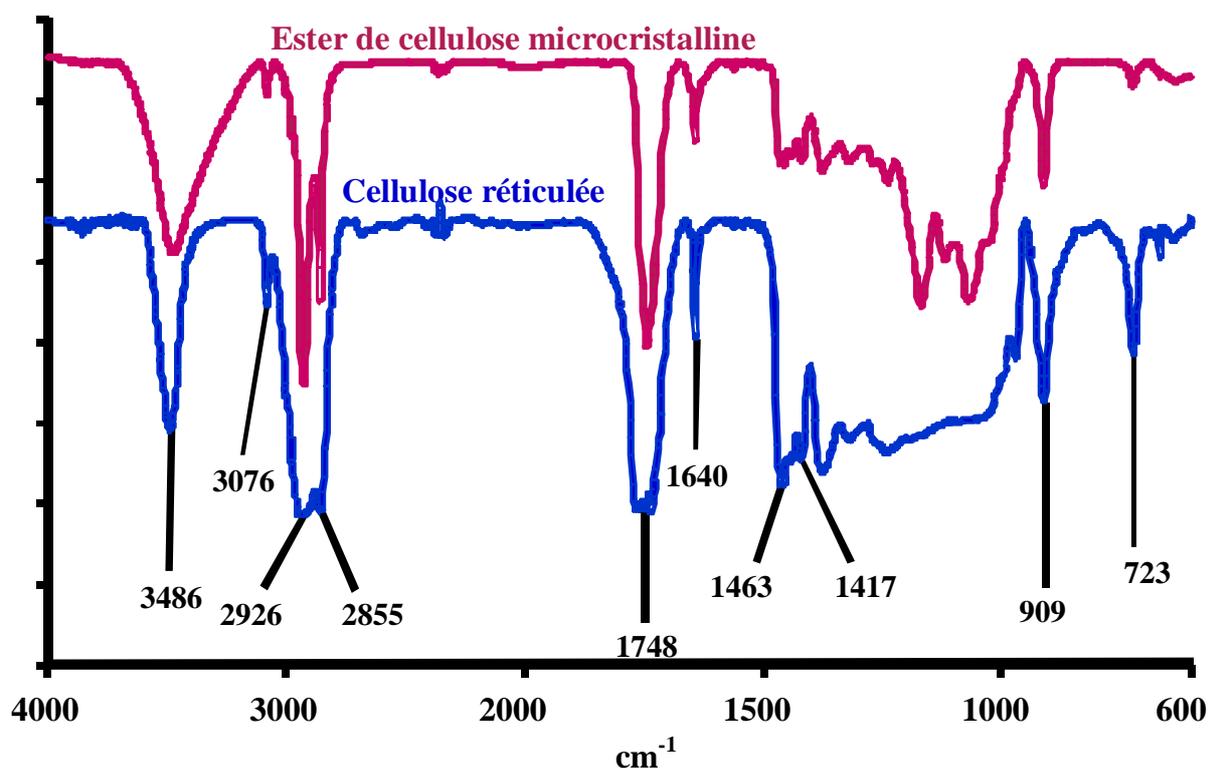


Figure 123 : Spectre infrarouge d'un ester undécylénique de cellulose et du produit réticulé à 50% correspondant.

Ces deux spectres infra-rouge montrent les bandes caractéristiques des esters insaturés de cellulose :

- A 1748 cm^{-1} , la bande caractéristique des vibrations de valence des carbonyles des fonctions esters,

- A 2926 et 2855 cm^{-1} , les bandes de vibration de valence des liaisons C-H des chaînes alkyles et du squelette cellulosique,
- A 3076 et 1640 cm^{-1} , les bandes de vibration de valence des liaisons C-H éthyléniques et de la double liaison C=C respectivement.

La différence entre ces deux spectres réside dans l'élargissement des bandes caractéristiques des alkyles et des esters, du fait de la présence de plusieurs types de chaînes estérifiées à la cellulose. De plus, on remarque une augmentation d'intensité de la bande de vibration de déformation située à 723 cm^{-1} des liaisons C-H de l'isomère Z, apparaissant après métathèse.

III.5. Propriétés mécaniques

Le film plastique non réticulé de DS = 2,2 et trois films plastiques de cellulose réticulée avec des taux de réticulation de 13,5%, 40% et 50% ont donc été testés. Les résultats obtenus par l'étude de variation de la contrainte en fonction de l'élongation pour chaque échantillon, sont répertoriés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Propriétés mécaniques de films plastiques d'un ester simple de cellulose (DS = 2,2, T = 0%) et des produits réticulés correspondants (T = 13,5%, 40% et 50%) obtenus lors de tests en traction.

Taux de réticulation	ϵ_R (%) ^a	E (MPa) ^b	σ_R (MPa) ^c
0%	480	43	15,1
13,5%	525	61	22,1
40%	230	73	28,2
50%	280	76	31,7

a – élongation à la rupture ; b – module d'élasticité ; c – contrainte à la rupture.

L'analyse de ces résultats montre que la contrainte à la rupture augmente avec le taux de réticulation. Elle est de 15,1 MPa pour l'ester de départ et vaut plus du double (31,7 MPa) pour le film plastique réticulé à 50%. Ces résultats montrent en outre une augmentation de l'élasticité des films plastiques obtenus après métathèse, cette augmentation pouvant être accrue par l'augmentation du taux de réticulation. En revanche, l'élongation à la rupture a tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de réticulation.

Des esters mixtes de cellulose de DS total de 2,5 et 2,2 et les produits réticulés correspondants ont aussi fait l'objet de tests mécaniques (tableau 20).

Tableau 20 : Propriétés mécaniques de films plastiques d'esters mixtes de cellulose et des produits réticulés correspondants obtenus lors de tests en traction.

Entrée	DS_T (DS_U)^a	T (%)^b	ε_R (%)^c	E (MPa)^d	σ_R (MPa)^e
1	2,9 (1,45)	0	120	79,3	27,1
2		14	115	88,1	29,1
3		19	110	88,6	30,1
4		27	108	89,2	30,9
5	2,2 (1,1)	0	185	59,1	16,2
6		31	130	61,3	18,6
7		50	118	70,4	20,7
8		52	116	72,2	21,7

*a – degré de substitution total (degré de substitution undécylénique) ; b – taux de réticulation ;
c – élongation à la rupture ; d – module d'élasticité ; e – contrainte à la rupture.*

Comme dans le cas des esters simples de cellulose réticulés, le module d'élasticité et la contrainte à la rupture augmentent avec le taux de réticulation alors que l'élongation à la rupture a tendance à diminuer. Si on compare les valeurs obtenues pour les esters simples et les esters mixtes, la contrainte et l'élongation à la rupture sont très inférieures dans le cas des dérivés d'esters mixtes à celles obtenues pour les dérivés réticulés d'esters simples.

Même si ces qualités mécaniques sont toujours inférieures à celles des plastiques commerciaux, les caractéristiques des films plastiques de cellulose réticulée se rapprochent de celles-ci. La réticulation de cellulose induit donc une amélioration sensible des qualités mécaniques des esters de cellulose.

Pour approfondir ces études de réticulation, nous avons hydrogéné la double liaison carbone-carbone de ces celluloses réticulées. Cette saturation des doubles liaisons pourrait donner un facteur entropique plus grand à la liaison C-C et éventuellement améliorer certaines des propriétés mécaniques des films plastiques.

III.6. Hydrogénation après métathèse

La stratégie adoptée dans cette partie correspond à la synthèse et à la réticulation d'esters mixtes laurique-undécylénique de cellulose microcristalline selon le protocole exposé précédemment. Cette réticulation est suivie par l'hydrogénation des doubles liaisons présentes dans le polymère réticulé (figure 124).

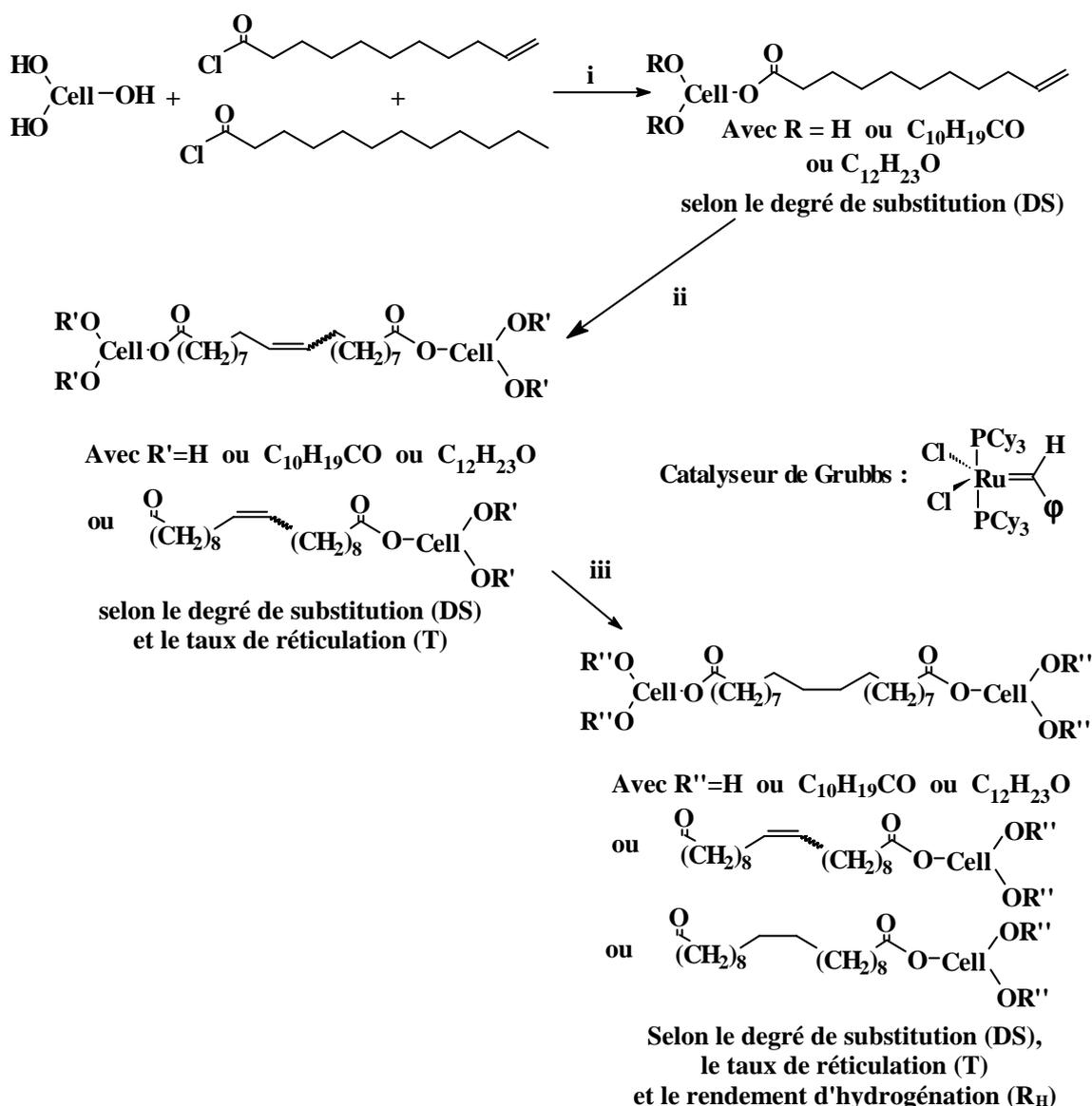


Figure 124 : Schéma réactionnel utilisé pour la réticulation de cellulose suivie d'hydrogénation.
 i - Dans LiCl/DMA, irradiation micro-ondes ; ii - Catalyseur de Grubbs, dichlorométhane, sous argon, 2 heures ; iii - 72 heures sous atmosphère de dihydrogène, en présence éventuellement de Rh/Al₂O₃.

Des esters mixtes de cellulose d'environ 30 g ont donc été synthétisés afin de réaliser 5 essais d'hydrogénation après métathèse. Comme le rendement massique des réactions d'estérification est d'environ 250%, nous sommes partis de 12 g de cellulose microcristalline, soit 600 mL de solution mère de cellulose. Cette synthèse a été réalisée dans un réacteur micro-ondes de laboratoire Milestone Ethos 1600[®] en trois fois et le même mode opératoire a été appliqué sur les trois échantillons de 200 mL (tableau 21).

Tableau 21 : Résultats obtenus pour l'acylation de cellulose dans un réacteur micro-ondes Milestone Ethos 1600[®].

Entrée	éq. de chlorure d'acide	%UCI ^a	R _{mass} (%)	DS _T ^b	DS _U ^c	R _{mol} (%)
1	7	50	292	2,9	1,40	72
2	7	50	230	2,9	1,45	56
3	7	50	277	2,2	1,10	81

a – Pourcentage de chlorure d'acide ω -undécylénique utilisé par rapport au nombre total d'équivalent de chlorure d'acide ; b – DS total de l'ester (laurique + ω -undécylénique) ; c – DS ω -undécylénique de l'ester.

Une quantité de 6 g d'ester est dissous dans 300 mL de dichlorométhane, puis nous avons ajouté le catalyseur de métathèse. Après deux heures, la solution est séparée en deux parties, l'une est directement mise en casting et l'autre est placée sous atmosphère de dihydrogène, toujours dans les mêmes conditions de température et de dilution. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 22 ci-dessous.

Tableau 22 : Premiers résultats obtenus par métathèse d'esters mixtes de cellulose suivie de leur hydrogénation.

Entrée	DS _T ^a	DS _U ^b	% cat ^c	T (%) ^d	Aspect de la solution ^e	Catalyseur d'hydrogénation ajouté	R _H (%) ^f
1	2,8	1,4	0,14	53	gel	Aucun	32
2	2,8	1,4	0,27	64	gel	Rh/Al ₂ O ₃	72
3	2,8	1,4	0,38	71	gel	Non	40

a – DS total de l'ester (laurique + ω -undécylénique) ; b – DS ω -undécylénique de l'ester ; c – Pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs par double liaison ; d – Taux de réticulation, déterminé par CCM, RMN et/ou CPG ; e – Après réaction ; f – Rendement d'hydrogénation des doubles liaisons.

La métathèse de cet ester mixte a conduit à des taux de réticulation assez faibles accompagnés de la formation de gel. Pour le premier polymère réticulé synthétisé (entrée 2), le gel a été cassé par agitation soutenue, puis nous avons ajouté le catalyseur d'hydrogénation (300 mg de rhodium supporté sur alumine). Un rendement d'hydrogénation de 72% a alors été obtenu, mais le catalyseur Rh/Al₂O₃ n'a pas pu être éliminé par filtration ou décantation, du fait du gel. C'est pourquoi l'hydrogénation a été réalisée, pour les produits 1 et 3, sans avoir recours à ce catalyseur. En effet, la littérature a montré que l'hydrogénation après métathèse pouvait avoir lieu sans catalyseur spécifique, uniquement en présence du catalyseur métathétique.¹⁶⁰ Après métathèse, on casse le gel et on place l'ester réticulé sous atmosphère de dihydrogène pendant 72 heures. On obtient alors, pour les entrées 1 et 3, des rendements d'hydrogénation (R_H) de 32% et 40% respectivement, et ceci même avec la très faible quantité de catalyseur de métathèse en solution. Les R_H ici sont plus faibles que précédemment, du fait de l'absence de catalyseur spécifique d'hydrogénation.

Ces résultats nous amènent à deux conclusions :

- La dilution à adopter pour cette réaction est de 1 g pour 100 mL de dichlorométhane, afin d'éviter la formation de gel lors de la métathèse,
- Le catalyseur d'hydrogénation (300 mg) ne peut être utilisé que pour les cas de solutions fluides, jamais dans le cas de gels ou de solutions très visqueuses.

Les deux autres esters mixtes synthétisés précédemment ont été transformés selon ces critères et les résultats de ces transformations sont représentés dans le tableau 23.

Tableau 23 : Résultats obtenus lors de la seconde série d'expériences de métathèse/hydrogénation.

Entrée	DS _T ^a	DS _U ^b	% cat ^c	T (%) ^d	Aspect de la solution ^e	Catalyseur d'hydrogénation ajouté	R _H (%) ^f
1	2,90	1,45	0,12	19	liquide	Rh/Al ₂ O ₃	16
2			0,15	27	gel	Aucun	24
3			0,15	14	liquide	Rh/Al ₂ O ₃	30
4			0,23	34	gel	Aucun	22
5	2,20	1,10	0,13	31	liquide	Rh/Al ₂ O ₃	88
6			0,20	40	liquide	Rh/Al ₂ O ₃	85
7			0,20	45	très visqueuse	Aucun	40
8			0,29	52	très visqueuse	Aucun	45
9			0,43	50	très visqueuse	Aucun	55

a – DS total de l'ester (laurique + ω -undécylénique) ; *b* - DS ω -undécylénique de l'ester ;
c – Pourcentage molaire de catalyseur de Grubbs par double liaison ; *d* – Taux de réticulation, déterminé par CCM, RMN et/ou CPG ; *e* – Après réaction ; *f* – Rendement d'hydrogénation des doubles liaisons.

Si on examine dans un premier temps les taux de réticulation obtenus dans les deux séries d'expériences, on observe une tendance générale de croissance de T avec l'augmentation du pourcentage de catalyseur de Grubbs. On observe aussi, dans le cas de l'ester mixte de DS_T = 2,2, le palier de taux de réticulation aux alentours de 50% pour l'utilisation de quantités de catalyseur supérieures à 0,2%. De plus, on remarque que la limite solution/gel se situe juste au-dessus de ce palier, puisque les conditions réactionnelles utilisées pour les entrées 7, 8 et 9 conduisent à l'obtention de solutions très visqueuses.

En ce qui concerne l'hydrogénation de ces produits, dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur spécifique, les rendements d'hydrogénation sont bien supérieurs à ceux obtenus en son absence. En effet, dans le cas des entrées 5 à 9, ils sont environ deux fois plus importants lorsqu'on utilise du rhodium supporté sur alumine pour catalyser la réaction. De plus, la quantité de catalyseur de Grubbs semble déterminante dans l'évolution du rendement d'hydrogénation. Les entrées 7, 8 et 9 montrent que l'augmentation du taux de catalyseur de métathèse d'un facteur 2 entraîne une augmentation significative du taux d'hydrogénation de 15%. Ceci tend à prouver que, lorsque les deux catalyseurs sont utilisés lors de

l'hydrogénation, ils agissent en synergie et non l'un préférentiellement à l'autre. Cette dernière remarque est aussi prouvée par les entrées 1 à 4, puisque la présence de catalyseur d'hydrogénation permet l'augmentation des R_H , même si cette tendance est plus faiblement marquée que dans les autres cas.

L'analyse en CPG du mélange d'esters méthyliques d'acides gras obtenus après transestérification des esters de cellulose réticulés hydrogénés montre une sélectivité de l'hydrogénation pour les alcènes terminaux. En effet, dans le cas de faibles taux d'hydrogénation, on remarque que seule la chaîne undécénoate est hydrogénée en undécanoate. Cette chaîne va être totalement hydrogénée avant que ne débute l'hydrogénation de la double liaison interne. Ceci a été prouvé lors de l'analyse CPG par la disparition du pic correspondant à l'undécénoate de méthyle au profit de l'apparition du signal caractéristique de l'undécanoate de méthyle, sans qu'on voit apparaître le pic signalant la présence d'eicosanedioate de diméthyle. De plus, il semble, d'après les expériences 6 et 7, que le catalyseur de Grubbs permet l'hydrogénation des alcènes terminaux et que le catalyseur d'hydrogénation permet celle des alcènes internes. Nous n'avons jamais obtenu de conversion totale des alcènes en alcanes. Cependant, nous travaillons à température ambiante, sous pression atmosphérique de dihydrogène et pendant trois jours. Les rendements d'hydrogénation peuvent être améliorés par augmentation du temps de réaction, de la pression ou de la température de réaction. Une amélioration peut aussi venir de l'augmentation de la quantité de catalyseur d'hydrogénation, dans le cas de l'obtention de solutions après métathèse.

Les produits obtenus ont été transformés en films plastiques lors du casting directement après réaction ou après élimination du catalyseur d'hydrogénation. L'analyse infra-rouge de ces plastiques ne montre pas de diminution des signaux caractéristiques des doubles liaisons, que ce soit à 3040 cm^{-1} , à 1640 cm^{-1} ou à 710 cm^{-1} . L'analyse RMN de ces produits hydrogénés n'a pas été possible car, comme avant hydrogénation, ils ne sont pas solubles dans les solvants.

Quant aux propriétés mécaniques de ces films plastiques, nous avons réalisé une étude préliminaire concernant deux films de taux de réticulation de 65% et obtenus avec des rendements d'hydrogénation de 31 et 64%. Les résultats obtenus montrent une diminution des qualités mécaniques des films plastiques avec l'augmentation de l'hydrogénation. Cependant, il serait nécessaire d'approfondir cette voie de synthèse et l'analyse mécanique de ces films plastiques, afin de donner une réelle tendance de variation des propriétés mécaniques selon le rendement d'hydrogénation.

IV. Conclusion

Nous avons, pour la première fois, réalisé la réticulation de cellulose par réaction de métathèse des alcènes. L'étude des différents paramètres de réaction a permis d'optimiser les conditions réactionnelles. L'obtention de gel montre la réticulation, mais empêche l'obtention de films plastiques homogènes. Cette formation de gel peut être diminuée par dilution externe (diminution de la concentration massique d'ester de cellulose) ou par dilution interne (diminution de la proportion de chaînes insaturées dans l'ester). Ces gels, bien qu'à éviter dans notre cas, pourraient trouver une application dans d'autres domaines, par exemple comme phase stationnaire chirale en chromatographie. Les propriétés mécaniques de ces nouveaux films plastiques (l'élasticité et la résistance à la rupture) ont été significativement améliorées. Nous avons aussi, dans un second temps, réussi à hydrogéner les doubles liaisons de l'ester. Cette réaction a été réalisée en présence ou en absence de catalyseur spécifique d'hydrogénation, avec des rendements toujours non nuls.

Dans l'avenir, il reste quelques améliorations à apporter à ce travail, comme l'élimination du catalyseur de métathèse avant casting. Nous envisageons pour cela, d'appliquer les méthodes de purification citées dans la partie « Généralité » de ce chapitre ou de réaliser cette synthèse à l'aide de catalyseurs supportés, recyclables et facilement séparables du milieu réactionnel par filtration. Nous pourrions, à l'issue de ces travaux, étudier les propriétés thermiques et la biodégradabilité de ces nouveaux matériaux.

Troisième partie :
Réticulation de
cellulose par
polymérisation de
l'huile de lin.

La réticulation de cellulose par métathèse a permis de démontrer la possibilité d'obtention de films plastiques plus résistants à la contrainte et plus élastiques que les films plastiques d'esters de cellulose. C'est pourquoi nous avons souhaité poursuivre dans cette voie de modification de ce polysaccharide. Nous avons orienté nos recherches vers l'emploi de réactions radicalaires à partir de cellulose greffée par des acides gras insaturés, en absence d'initiateur de radicaux. Comme source d'insaturation, l'huile de lin a été utilisée car elle est constituée en grande majorité d'acides gras polyinsaturés. De plus cette huile possède la propriété de polymériser de façon radicalaire, sans apport d'initiateur de radicaux. Des esters liniques de cellulose ont donc été synthétisés à partir des acides gras de l'huile de lin, selon la méthode précédemment mise au point (cellulose en solution/DMAP/chlorure d'acide/ micro-ondes).

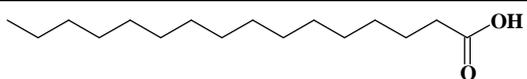
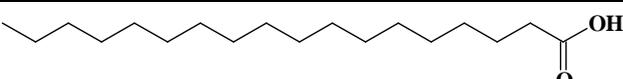
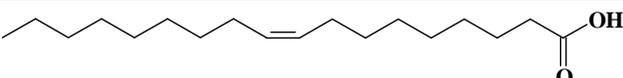
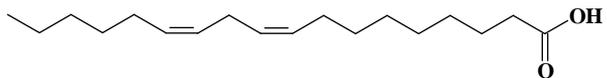
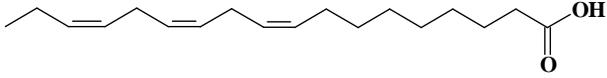
I. L'huile de lin

Le lin est une plante annuelle cultivée dans des conditions climatiques humides, comme par exemple au Royaume-Uni, en Belgique et dans le nord de la France. Certaines variétés de lin sont cultivées pour la production de fibres et d'autres pour la production d'huile.

L'huile de lin est extraite des graines de lin écrasées et pressées à froid, avec un rendement de 90%. Sa production au sein de l'Union Européenne est d'environ 634 000 tonnes pour l'année 2001-2002.¹⁶³ Elle est la matière première la plus utilisée dans les peintures naturelles à base d'huile. Elle entre aussi dans la composition d'encres d'imprimerie, de teintures ou encore dans la fabrication du linoléum[®]. Toutes ces utilisations sont liées au fait que l'huile de lin est une huile siccative, c'est à dire qu'elle peut former un film solide, continu, dur et résistant lorsqu'elle est exposée à l'air en couche mince. La formation de films lors du séchage de cette huile est due à sa polymérisation (radicalaire) en présence du dioxygène de l'air. La siccativité d'une huile dépend des acides gras qui la composent et notamment de la présence de doubles liaisons, en particulier de la teneur de l'huile en acides linoléique et linoléique (acides gras di- et tri-insaturés respectivement).

La composition moyenne de l'huile de lin est indiquée dans le tableau 24. Cette composition peut varier selon la localisation géographique de la plante ainsi qu'avec les conditions de son développement.

Tableau 24 : Composition chimique de l'huile de lin.

Acide	Structure	Pourcentage
Acide palmitique		5,5%-7,8%
Acide stéarique		4,7%-7,1%
Acide oléique		17,3%-22,3%
Acide linoléique		13,8%-18%
Acide linoléique		48,4%-58,3%

¹⁶³ <http://www.agr.gc.ca/policy/winn/biweekly/f/bulletinf/v15f/v15n17f.htm>.

II. Premières réactions d'acylation de cellulose par le chlorure de lin

Notre stratégie passe par l'utilisation des chlorures d'acides de l'huile de lin pour l'acylation de la cellulose. Dans un premier temps, les esters glycériques d'acides gras ont donc été saponifiés, puis les acides gras résultants ont été transformés en leur chlorure d'acide. C'est ce mélange de chlorures d'acides gras que nous appellerons « chlorure de lin ».

La réaction de saponification de l'huile de lin est réalisée par dissolution de cette huile (100 mL) dans 500 mL d'une solution éthanolique de soude à 1 M à froid pendant 1 heure. On observe l'évolution de la réaction par apparition d'un précipité jaune pâle gélatineux correspondant aux différents sels d'acides, insolubles dans l'éthanol. On élimine le surnageant qui contient la soude en excès et du glycérol formé lors de la réaction. Le précipité est dissous dans de l'eau, puis la soude résiduelle et les sels d'acides gras sont neutralisés par ajout d'acide chlorhydrique à 1 M. Le mélange d'acides gras ainsi formé est insoluble dans l'eau et se présente sous la forme d'une huile de densité inférieure à celle de l'eau. Cette huile est lavée abondamment à l'eau pour éliminer l'acide chlorhydrique et le glycérol résiduels. Le mélange d'acides de l'huile de lin est séché sur sulfate de magnésium. Le mélange d'acides est obtenu avec un rendement volumique de 70% sous la forme d'une huile jaune translucide. Il est stocké sous atmosphère inerte.

Ce mélange d'acides est ensuite transformé en chlorure de lin. Plusieurs agents de chloration peuvent être utilisés pour réaliser cette réaction, comme le chlorure de thionyle ou le trichlorure de phosphore. Ces deux composés se distinguent entre autres par les sous produits formés par leur réaction. Dans le cas du chlorure de thionyle, la formation du chlorure d'acide est accompagnée d'un dégagement de dioxyde de soufre et d'acide chlorhydrique. Le trichlorure de phosphore conduit à la formation du chlorure d'acide et d'un précipité constitué d'acides phosphoreux (figure 127).

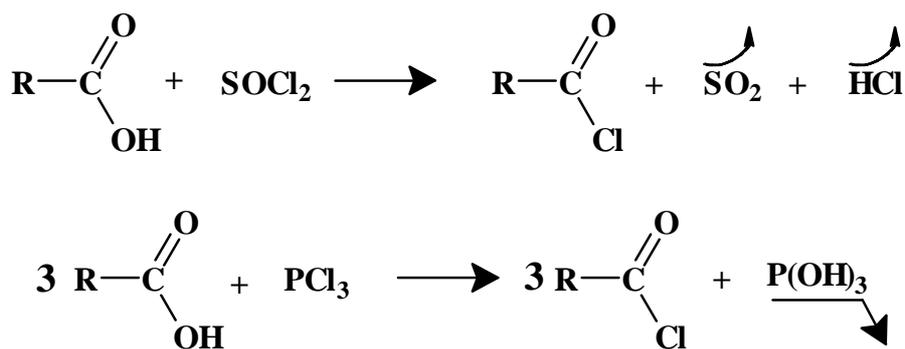


Figure 127 : Schématisation de deux méthodes de chloration d'acides carboxyliques.

Dans tous les cas, les réactifs chlorés en excès sont éliminés par évaporation sous vide. Nous avons, pour cette première série d'expérience, employé le chlorure de thionyle puisqu'il permet l'élimination des sous produits et réactifs en excès par évaporation. Pour cette réaction, deux équivalents d'agent chlorant sont utilisés. Nous avons suivi un protocole classique en réalisant la réaction de solvolysse à reflux pendant 3 heures. Après purification, le chlorure de lin, opaque et de couleur noire, est obtenu avec un rendement volumique quantitatif.

Ce chlorure de lin est stocké à l'abri de la lumière, sous atmosphère inerte. La densité de ce mélange a été mesurée en réalisant la pesée d'1 mL. Elle est de 0,94. Sa composition a été déterminée après avoir synthétisé les esters méthyliques correspondants (à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte) et analysé ce nouveau mélange par CPG. Sur le tableau 25, sont indiqués les pourcentages molaires de chaque chlorure d'acide contenu dans ce chlorure de lin.

Tableau 25 : Composition du chlorure de lin en chlorure d'acide gras.

Chlorure d'acide	% molaire
Palmitique	9%
Stéarique	5%
Oléique	27%
Linoléique	13%
Linoléinique	46%

Les pourcentages en acides linoléique et linoléinique sont plus faibles que ceux généralement rencontrés dans la littérature (tableau 23). Nous pouvons attribuer cette

différence à la polymérisation thermique des chaînes grasses di- et tri-insaturées durant la chloration. Cette polymérisation peut aussi être due à la formation d'acide chlorhydrique durant la chloration. Ce chlorure de lin a cependant été utilisé comme matière première pour réaliser les premiers essais de réticulation de cellulose par réaction radicalaire. Nous avons tout d'abord réalisé l'acylation de la cellulose par le chlorure de lin seul, par activation dans un réacteur micro-ondes monomode de laboratoire, les consignes de puissance et de temps étant de 100% (300 W) pendant 1 minute. Cette expérience a été réalisée en présence de 10 mL de chlorure de lin (10,5 éq.) et 1 éq. de DMAP. Le produit obtenu après réaction est un gel qui devient, après précipitation par du méthanol, un solide insoluble dans quelque solvant organique que ce soit (figure 128).



Figure 128 : Ester linique de cellulose microcristalline.

La même réaction a été réalisée dans des conditions de chauffage classique à 60°C pendant deux heures et nous avons obtenu le même résultat. Comme dans le cas de la réticulation par métathèse, la dilution des chlorures d'acides polymérisables peut permettre d'obtenir des esters de cellulose transformables en films plastiques. Comme dans le cas de la

synthèse d'esters mixtes lauriques/undécyléniques, nous avons fait varier les quantités de chlorure de lin et d'acide laurique afin de déterminer les proportions de chlorure de lin maximales pour l'obtention de films plastiques (tableau 26).

Tableau 26 : Premiers résultats obtenus pour l'acylation de cellulose par le mélange de chlorure d'acides laurique et de lin par chauffage.

Entrée	éq. chlorure d'acide laurique	éq. chlorure de lin	% de chlorure de lin	R _{mass} (%)	DS	Insoluble
1	5	1,6	24%	295	2,2 à 2,5	non
2	5	2,1	30%	278		oui
3	6	1,0	14%	250		non
4	6	1,5	20%	296		non
5	6	2,1	26%	270		oui
6	6	2,6	30%	146		oui
7	7	1,0	12%	299		non
8	7	1,5	18%	305		non
9	7	2,1	23%	290		non
10	7	2,6	27%	260		oui
11	7	3,1	31%	207		oui
12	7	4,2	34%	74		oui

Ces expériences nous ont permis de déterminer que la limite à laquelle on passe d'un ester de cellulose soluble dans le chloroforme à un ester insoluble. De manière générale, lorsqu'on utilise moins de 30% de chlorure de lin pour l'acylation de cellulose, on aboutit à la formation de films plastiques. Cependant, au-dessus de 24% de chlorure de lin, une filtration avant casting est nécessaire puisque la solution d'ester dans le chloroforme est hétérogène. C'est pour cette raison qu'au-delà de cette limite, le rendement massique diminue. Concernant le DS de ces esters de cellulose, il n'a pas pu être mesuré par RMN du proton car, après casting, ils ne sont plus solubles dans les solvants deutérés usuels. Nous avons, dans un second temps, essayé de déterminer le degré de substitution par volumétrie après saponification. Les résultats obtenus par cette méthode étaient très hétérogènes et parfois supérieurs à trois, ce qui signifierait que la méthode de purification ne serait pas assez efficace et que l'ester n'était pas pur. Or, après une précipitation supplémentaire de l'ester et analyse

du filtrat par CPG, on remarque qu'il n'y a plus d'acide gras dans l'ester après la deuxième précipitation. Il est possible que des fonctions chlorure d'acide ne soient pas fixées sur la cellulose par des liaisons esters mais par polymérisation. Lors de la purification au méthanol, ces chlorures sont transformés en esters méthyliques et sont ensuite saponifiés avant le dosage du DS. Ces fonctions « acides libres » peuvent fausser le calcul de DS par volumétrie. La méthode volumétrique de détermination du DS n'est donc pas fiable dans ce cas. Nous avons donc considéré, pour la détermination du DS, qu'il n'y a pas de différence de réactivité entre le chlorure d'acide laurique et le chlorure de lin vis-à-vis de l'acylation. Les DS indiqués dans le tableau sont des DS calculés pour des esters lauriques de cellulose synthétisés dans les mêmes conditions. Si l'on considère cette équivalence de réactivité, le pourcentage du DS en chaîne de l'huile de lin est le même que le pourcentage de chlorure de lin utilisé.

La composition en chaînes grasses de chaque ester a été déterminée après transestérification puis analyse du mélange d'esters méthyliques d'acides gras par CPG. La proportion des cinq acides « liniques » dans l'ester de cellulose varie de 7 à 15%, ce qui correspond aux ajouts de chlorure de lin les plus faibles (12,5% de chlorure de lin, entrée 7) et les plus importants (38% de chlorure de lin, entrée 12) respectivement. Ces pourcentages sont inférieurs à ceux du chlorure de lin introduit pour l'acylation. Cette différence pourrait signifier que les réactivités des chlorures d'acides laurique et de lin ne sont pas identiques. Nous avons donc, toujours par CPG, déterminé les pourcentages des acides de l'huile de lin entre eux et nous les avons comparés à la composition de l'huile de lin (tableau 27).

Tableau 27 : Composition en acides gras de l'huile de lin présents dans les esters de cellulose précédemment synthétisés.

Entrée	éq. chlorure d'acide laurique	éq chlorure de lin	Palmitate	Stéarate	Oléate	Linoléate	Linoléate
Huile de lin	-	-	9%	5%	27%	13%	46%
1	5	1,6	15%	8%	33%	13%	31%
2	5	2,1	18%	9%	38%	11%	24%
3	6	1,0	9%	5%	27%	13%	45%
4	6	1,5	12%	8%	29%	11%	40%
5	6	2,1	13%	9%	30%	14%	34%
6	6	2,6	24%	12%	39%	10%	16%
7	7	1,0	9%	6%	26%	14%	45%
8	7	1,5	10%	6%	29%	12%	43%
9	7	2,1	10%	8%	26%	15%	40%
10	7	2,6	12%	11%	29%	15%	34%
11	7	3,1	16%	12%	44%	8%	20%
12	7	4,2	24%	14%	42%	8%	12%

L'examen de ces résultats montre que les pourcentages en acide linoléique et surtout en acide linoléique diminuent fortement lorsqu'on augmente la quantité de chlorure de lin introduite. Une des hypothèses de cette diminution est que les deux chlorures d'acides di- et tri-insaturés ne sont pas aussi réactifs que les autres chlorures présents dans le mélange. Cependant, comme nous l'avons montré dans la deuxième partie, la différence de réactivité entre les chlorures d'acides laurique et undécylénique est négligeable. On peut raisonnablement penser que cette différence de réactivité n'existe pas non plus entre les quatre chlorures d'acides gras en C-18 présents dans le chlorure de lin. Or, ici, le rapport entre le pourcentage de chaîne oléique et linoléique, et oléique et linoléiques est croissant avec l'augmentation de la proportion en chlorure de lin. De plus, le rapport des pourcentages des chaînes stériques et oléiques est quasi constant quelles que soient les conditions réactionnelles. Cette variation en chaînes di- et tri-insaturées ne peut donc provenir que de la

polymérisation de celles-ci. Les chaînes polymériques ainsi formées ont des masses moléculaires très élevées. Elles ne peuvent pas être détectées par CPG.

Par ces expériences, nous avons montré que les chaînes di- et tri-insaturées ont été polymérisées. Cependant, nous ne savons pas si ces polymères ont été formés pendant ou après l'acylation de la cellulose. En effet, le chlorure de lin, de couleur très foncée et opaque, est déjà susceptible d'être polymérisé. De plus, la polymérisation des chaînes insaturées peut avoir lieu pendant la réaction d'acylation de cellulose (polymérisation thermique) et pendant le casting, du fait des caractéristiques siccatives de l'huile de lin (polymérisation oxydative).

Pour éviter la polymérisation acide durant la chloration, nous avons utilisé du trichlorure de phosphore pour la synthèse des chlorures d'acides. Cette chloration a été réalisée en présence de 0,6 éq. de PCl_3 , à 60°C pendant 5 heures (figure 129).

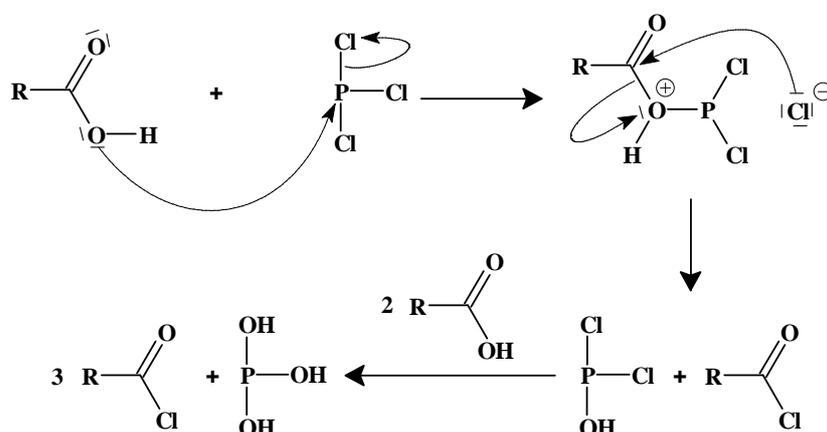


Figure 129 : Mécanisme réactionnel de la chloration des acides de l'huile de lin par le trichlorure de phosphore.

Après élimination du trichlorure de phosphore en excès par évaporation, décantation et séparation du mélange de chlorures d'acides des sous-produits de la réaction, le chlorure de lin a le même aspect qu'après la chloration par le chlorure de thionyle. Une polymérisation des acides poly-insaturés a donc eu lieu par action de la température (60°C). La même réaction a été réalisée à froid, avec le même résultat. Ces chlorures de lin n'ont pas été utilisés pour la synthèse d'esters de cellulose.

Afin d'éviter la polymérisation thermique et oxydative des acides gras poly-insaturés de l'huile de lin, l'étape de chloration a été réalisée à froid, en présence d'un inhibiteur de radicaux.

III. Synthèse d'esters liniques de cellulose en présence d'un inhibiteur de radicaux

La chloration des acides gras de l'huile de lin, toujours par action de 0,6 éq. de PCl_3 , a été réalisée cette fois à température ambiante pendant 3 jours sous atmosphère inerte et en présence de 4-méthoxyphénol comme inhibiteur de radicaux, afin d'éliminer la polymérisation radicalaire durant la chloration. Il est dissous dans le mélange d'acide gras après saponification de l'huile de lin. Après la chloration, on obtient une solution jaune pâle et transparente, identique à l'huile de lin de départ. La composition en chlorure d'acide du chlorure de lin a été déterminée après dérivatisation en esters méthyliques par action de méthanol, et analyse en CPG (tableau 28).

Tableau 28 : Composition en chlorure d'acide gras du chlorure de lin obtenu en présence de 4-méthoxyphénol.

Chlorure d'acide	En absence de 4-méthoxyphénol	En présence de 4-méthoxyphénol
Palmitique	9%	8%
Stéarique	5%	4%
Oléique	27%	22%
Linoléique	13%	15%
Linoléinique	46%	51%

Si on compare les deux chlorures de lin analysés, on remarque que celui obtenu en présence de 4-méthoxyphénol est constitué d'une proportion plus importante d'acides poly-insaturés que le premier, alors que les deux sont issus du même échantillon d'huile de lin. Ceci tend à prouver qu'il y a polymérisation durant la chloration si on ne prend pas de précautions.

Nous avons utilisé ce chlorure de lin pour l'acylation de cellulose. La masse molaire moyenne du chlorure de lin est de $296,2 \text{ g.mol}^{-1}$ (calculée en fonction de la composition en chlorure d'acide gras) et sa densité est de 0,94 (déterminée comme précédemment). La réaction a été réalisée, dans un premier temps, en présence de 7 éq. de chlorure de lin par unité glucidique et d'1 éq. de DMAP. Le mode d'activation employé est l'irradiation micro-ondes, en appliquant une consigne de température de 65°C et une puissance de 75% (225 W)

pendant 2 minutes. Cette expérience conduit, comme précédemment, à la formation d'un précipité gélatineux insoluble dans le chloroforme. Nous ne l'avons donc pas transformé en film plastique. Ce produit d'aspect fibreux a été analysé par CPG après transestérification. Les proportions des différents acides greffés sur la cellulose sont sensiblement les mêmes que celles du chlorure de lin (tableau 29). Il n'y a donc pas eu de polymérisation durant la réaction.

Tableau 29 : Composition en chaînes grasses d'un ester liniqye obtenu par acylation de cellulose par le chlorure de lin, en présence de 4- méthoxyphénol.

Substituants de la cellulose	% molaire
Palmitate	9
Stéarate	4
Oléate	23
Linoléate	14
Linoléate	50

Le chlorure de lin a ensuite été dilué par ajout de chlorure d'acide laurique pour acyler la cellulose. A 7 éq. de chlorure d'acide laurique sont additionnés 1 à 3,5 mL de chlorure de lin. Après dissolution d'1 éq. de DMAP par unité glucidique, on ajoute ce mélange homogène de chlorures d'acides à la solution de cellulose et on irradie dans un réacteur micro-ondes Synthewave 402[®] avec la méthode mise au point pour l'acylation de cellulose par le chlorure de lin seul, soit 225W pendant 2 minutes (tableau 30).

Tableau 30: Résultats obtenus pour l'acylation de cellulose par le mélange de chlorures d'acides laurique et de lin par irradiation micro-ondes.

Entrée	éq. chlorure d'acide laurique	éq. chlorure de lin	R _{mass} (%)	DS	Insoluble
1	7	1,0	273	2,2 à 2,3	non
2	7	1,5	282		non
3	7	2,1	282		non
4	7	2,6	280		non
5	7	3,1	286		non
6	7	3,6	235		oui
7	5	5,0	235		oui

Tout comme lors de l'acylation de cellulose par le premier chlorure de lin synthétisé, les films plastiques obtenus lors du casting ne sont pas solubles dans les solvants organiques, notamment dans le chloroforme. Les DS indiqués dans ce tableau correspondent donc au degré de substitution d'esters lauriques synthétisés dans les mêmes conditions. Dans ce cas, la limite jusqu'à laquelle on obtient un film plastique correspond à une quantité de chlorure de lin inférieur à 35% (3,6 éq. de chlorure de lin). La limite plastique/insoluble est donc au-dessus de celle obtenue par l'utilisation du chlorure de lin synthétisé par action de SOCl_2 . Quand on utilise 50% de chlorure de lin, on n'obtient pas de produit soluble dans le chloroforme, mais uniquement un insoluble.

Si on observe les pourcentages des chaînes grasses issues de l'huile de lin (tableau 31), on observe que les pourcentages des acides polymérisables sont encore très inférieurs à ceux observés dans le chlorure de lin.

Tableau 31 : Composition en acides gras de l'huile de lin présents dans les esters de cellulose synthétisés en présence de méthoxyphénol.

Entrée	éq. chlorure d'acide laurique	éq. chlorure de lin	Palmitate	Stéarate	Oléate	Linoléate	Linoléate
Huile	-	-	8%	4%	22%	15%	51%
1	7	1,0	13%	8%	28%	2%	37%
2	7	1,5	22%	11%	31%	2%	21%
3	7	2,1	22%	12%	42%	1%	16%
4	7	2,6	21%	12%	40%	2%	17%
5	7	3,1	26%	13%	40%	1%	14%
6	7	3,6	18%	6%	27%	2%	36%
7	5	5,0	9%	5%	24%	14%	48%

Ceci signifie qu'il y a, dans ces cas aussi, une polymérisation des chaînes linoléiques et linoléiques. Du fait de la présence de l'inhibiteur de radicaux, cette polymérisation n'a pas lieu pendant la chloration. L'analyse de composition du chlorure de lin montre des proportions entrant dans la moyenne et son aspect n'est pas modifié par rapport à l'huile de lin initiale. Elle n'a pas lieu non plus pendant la réaction, puisque l'analyse de l'ester « linique » simple et de l'entrée 7 ne montre pas de polymérisation. Cet inhibiteur de radicaux étant soluble dans le méthanol, il est éliminé lors de la précipitation. C'est donc pendant le

casting (transformation de l'ester en film plastique par dissolution dans du chloroforme puis évaporation du solvant) que la réaction de polymérisation a lieu. Ceci est dû à la siccativité des acides gras constitutifs de l'huile de lin. Comme lors des synthèses en absence de 4-méthoxyphénol, plus on utilise de chlorure de lin, plus les quantités d'acides linoléique et linoléique estérifiés à la cellulose diminuent, jusqu'à 1% et 14% respectivement, à la limite plastique/insoluble. L'augmentation de concentration en chaînes poly-insaturées greffées à la cellulose entraîne une augmentation de la possibilité de polymérisation. Les expérimentations présentées à l'entrée 6 ont nécessité une filtration avant le casting, afin d'éliminer la partie insoluble. C'est pourquoi les quantités respectives des différents acides tendent vers la composition initiale de l'huile de lin. Au-delà, comme les esters de cellulose deviennent insolubles dans le chloroforme, on n'effectue pas de casting et donc les quantités relatives des acides gras liniques reviennent à la composition initiale du chlorure de lin.

L'utilisation de l'huile de lin nous a donc permis de nous affranchir de l'utilisation de catalyseur toxique pour la réticulation de cellulose. De plus, l'utilisation d'un inhibiteur de radicaux a permis de n'observer qu'un seul type de polymérisation, ce qui permet un contrôle plus efficace de la réticulation.

IV. Analyse et propriétés des films plastiques obtenus

IV.1. Infra-rouge

Les spectres infra-rouge de ces produits ont été comparés à ceux obtenus dans le cas d'un ester laurique de cellulose et de cellulose microcristalline (figure 130).

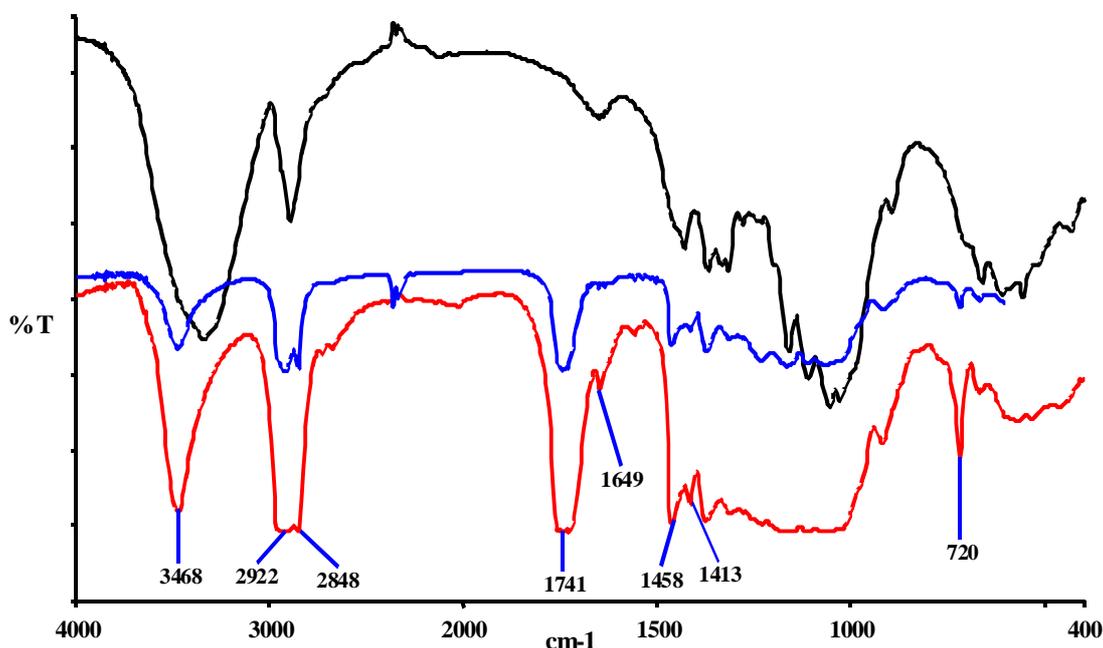


Figure 130 : Comparaison des spectres infra-rouge de cellulose microcristalline (courbe noire), d'un ester laurique de cellulose (courbe bleue) et d'un ester mixte linique-laurique de cellulose (courbe rouge).

Comme dans le cas des esters lauriques de cellulose, l'estérification est prouvée par l'apparition d'une bande vers 1741 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de valence des carbonyles des fonctions esters. On note aussi une augmentation de l'intensité des bandes à 2922 et 2848 cm^{-1} due aux vibrations de valence C-H des chaînes alkyles, ainsi qu'une diminution du signal à 3468 cm^{-1} due à la disparition progressive des fonctions hydroxyles au profit des fonctions esters. Si on compare maintenant les empreintes de l'ester laurique et de l'ester linique-laurique, plusieurs différences apparaissent. On observe l'apparition d'un signal à 1649 cm^{-1} sur le spectre IR de l'ester mixte, caractéristique des vibrations de valence des doubles liaisons C=C présentes dans la partie linique de cet ester. Enfin, l'apparition d'un

pic à 720 cm^{-1} permet de confirmer la présence des chaînes insaturées provenant du chlorure de lin dans l'ester de cellulose, cette bande étant caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-H des alcènes *cis* (dans les acides oléique, linoléique et linoléique).

IV.2. Propriétés thermiques

Une étude préliminaire concernant les propriétés thermiques de ces nouveaux films plastiques de cellulose réticulée a été réalisée sur un échantillon synthétisé par action de 23% de chlorure de lin, en présence de méthoxyphénol. Elle montre une température de dégradation de l'échantillon autour de 280°C pour un DS de 2,3. Comparée aux esters lauriques de cellulose de DS équivalent ($T_d \approx 200\text{-}215^{\circ}\text{C}$), cette température est plus élevée à cause de la longueur des chaînes greffées et de la réticulation. Les films d'esters lin-laurique peuvent donc trouver des applications dans un domaine de température plus étendu. De même, la température de transition vitreuse est plus élevée pour les esters lin-lauriques et se situe aux alentours de 208°C , au lieu de 165°C pour les esters lauriques simples.

IV.3. Propriétés mécaniques

Nous avons testé quatre films plastiques issus de ces expériences, dans le cadre de l'étude préliminaire des propriétés mécaniques. Ces films ont été obtenus par utilisation des deux types de chlorures de lin synthétisés en présence et en absence d'un inhibiteur de radicaux. Pour chaque catégorie, deux proportions de chlorure de lin sont comparées (tableau 32).

Tableau 32 : Propriétés mécaniques de films plastiques d'esters mixtes de cellulose lin-laurique synthétisés en présence ou non d'un inhibiteur de radicaux.

Entrée	Mode de synthèse	% de chlorure de lin	ϵ_R (%)	E (MPa)	σ_R (MPa)
1	Sans inhibiteur	14%	181	66,3	17,0
2		26%	40	73,0	15,5
3	Avec inhibiteur	23%	161	89,5	27,1
4		31%	50	101,4	29,1

Comme dans le cas des films de cellulose réticulée par métathèse, l'augmentation de la réticulation entraîne une perte de ductilité du matériau (diminution de ϵ_R) accompagnée d'une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young. La comparaison des propriétés mécaniques des films plastiques 2 et 3 (pourcentages de chlorure de lin quasi identiques) tend à prouver que la présence de l'inhibiteur de radicaux permet d'obtenir des matériaux ayant de meilleures qualités mécaniques (une ductilité quatre fois supérieure, une contrainte à la rupture presque double et un module d'Young augmenté de 16 MPa). Cette remarque nous conduit à penser que la polymérisation oxydative permet l'obtention de films plastiques de cellulose réticulée plus ductiles, plus élastiques et plus résistants que la polymérisation thermique.

Conclusion générale

La première partie de ce travail nous a amené à décrire une nouvelle méthode d'acylation de la cellulose en phase homogène par irradiation micro-ondes. Après avoir réduit l'emploi de solvants pour la dissolution de cellulose, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse d'esters de cellulose sans catalyseur, en présence de bases non toxiques. L'étude des propriétés mécaniques de ces nouveaux films plastiques a montré que les qualités des matériaux sont améliorées par l'utilisation de carbonate de calcium à la place du traditionnel DMAP. Une nouvelle méthode efficace de purification a aussi été élaborée sans solvant toxique, par utilisation d'une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium et d'eau à la place du méthanol et du chloroforme. Cette étude a été appliquée à la cellulose de châtaignier avec des résultats similaires à ceux obtenus en présence de DMAP et avec l'ancienne méthode de purification. Enfin, l'étude de la biodégradation de ces films plastiques est très encourageante puisqu'on observe, pour la première fois, une activité dégradante de bactéries vis à vis d'esters de cellulose de forts DS (2,2).

Dans une deuxième partie, la réticulation de cellulose a pour la première fois été réalisée par métathèse des alcènes pour l'obtention de films plastiques. Nous avons proposé un protocole efficace et étudié les propriétés mécaniques de ces nouveaux matériaux en fonction du taux de réticulation du polymère. Ces qualités mécaniques sont assez proches de celles des plastiques commerciaux et sont supérieures à celles des esters lauriques de cellulose.

Enfin, la réticulation de cellulose a été réalisée par greffage-polymérisation radicalaire d'acides gras polyinsaturés extraits de l'huile de lin. Cette polymérisation se fait thermiquement ou en milieu oxydant et ceci sans employer de catalyseur toxique. L'étude préliminaire de la réaction d'estérification et des propriétés mécaniques des films plastiques a été réalisée en présence et en absence d'inhibiteur de radicaux. Nous avons alors pu observer que l'oxydopolymérisation des acides gras insaturés conduit à des films plastiques acceptables du point de vue mécanique.

Dans la prochaine période, il sera nécessaire tout d'abord d'améliorer encore les conditions réactionnelles de l'acylation de cellulose en utilisant des méthodes s'affranchissant totalement des solvants. Concernant la valorisation des sciures de châtaignier, il serait intéressant d'étudier la transformation des lignines du bois par estérification et d'étudier le comportement de ces nouveaux matériaux. A terme, ceci pourrait conduire à la modification chimique directe des sciures de châtaignier brutes.

Il reste aussi quelques améliorations à apporter à la réticulation de cellulose par métathèse, comme l'élimination totale du catalyseur de métathèse en fin de réaction. Nous envisageons pour cela d'appliquer les méthodes de purification citées dans la partie « généralité » de ce chapitre ou de réaliser cette synthèse à l'aide de catalyseurs supportés recyclables et facilement séparables du milieu réactionnel par filtration. Nous pourrions, après ce travail, étudier les propriétés thermiques et la biodégradabilité de ces nouveaux matériaux.

La réticulation de cellulose par l'huile de lin pourra aussi être poursuivie par l'analyse du copolymère formé lors de la synthèse de ces nouveaux films plastiques. Une étude des paramètres faisant varier la polymérisation oxydative pourrait aussi être réalisée (variation des quantités de solvants pour le casting, de l'épaisseur des films plastiques...).

Partie expérimentale

I. Réactifs et solvants

I.1. Réactifs

Tous les réactifs (tableau 33) ont été utilisés tels quels après vérification de leur pureté par les moyens conventionnels de tests physiques (point de fusion, IR...).

Tableau 33 : Réactifs utilisés au cours de ce travail.

Produit	Pureté	Origine	Conservation
Acide caprique	> 98%	Merck	-
Argon	-	Air liquide	-
Benzylidène bis(tricyclohétylphosphine) dichlororuthénium (catalyseur de Grubbs®)	-	Strem Chemicals	Sous argon 4 °C
CaCO ₃	≥ 99%	VWR	-
Célite 545	-	Prolabo	-
Cellulose microcristalline 20 µ	Pure	Aldrich	Dessiccateur
Chlorure d'acide laurique	98%	Acros	-
Chlorure d'acide undécylénique	97%+	Fluka	-
Chlorure de thionyle	99,5% +	Acros	-
DMAP	99%	Acros	-
Gel de silice 60 PF ₂₅₄	-	Merck	-
H ₂	-	Air liquide	-
HCl 0,1 N	Normadose™	Prolabo	-
He	-	Air liquide	-
Huile de lin	-	Mieuxa	A l'abri de la lumière
LiCl	99%	Prolabo	Dessiccateur
MeONa/MeOH 0,5 M titrant	-	Acros	Sous argon 4°C
MgSO ₄	99% +	SDS	-
Na ₂ CO ₃	≥ 99%	VWR	-

Produit	Pureté	Origine	Conservation
NaHCO ₃	99%	Acros	-
NaOH en pastille	-	Acros	-
NBu ₃	≥ 99%	Fluka	-
PCl ₃	> 99%	Prolabo	-
Résine H ⁺ IRN-77 Amberlite [®]	-	Prolabo	-
Rh/Al ₂ O ₃	5%	Acros	-

I.2. Solvants

Tous les solvants ont été utilisés sans purifications supplémentaires et ont été conservés à température ambiante : Chloroforme 99,9%, dichlorométhane 99,8%, éther de pétrole 40-65% (SDS), méthanol 99,99% (Fisher), N,N-Diméthylacétamide (DMA) 99% (Aldrich), éthanol absolu (Prolabo).

Les solvants deutérés sont conservés à 4°C : CDCl₃ 99,8%, CD₃OD 99,8%, DMSO-d₆ 99,8% (Eurisotop). Chaque solvant contient 0,03% de tétraméthylsilane.

I.3. Matériel végétal

Les sciures de châtaignier utilisées dans ce travail nous ont été gracieusement fournies par la scierie « Mazières » (87) et ont été broyées au broyeur à lames.

II. Appareillage

II.1. Activation micro-ondes

Trois réacteurs micro-ondes ont été utilisés dans cette étude.

- Un four micro-ondes domestique (Goldstar[®]) de puissance 750 W.
- Un réacteur monomode Synthewave 402[®] (Prolabo) d'une puissance maximale de 300 W. L'appareil est piloté par ordinateur et l'asservissement peut-être fait en température ou en puissance. La température est lue avec une sonde infrarouge placée sous l'échantillon.
- Un réacteur multimode de laboratoire Milestone Ethos 1600[®] d'une puissance maximale de 1000 W, piloté par ordinateur et pouvant être asservi en puissance ou en température (la température est lue par une sonde de type fibre optique).

II.2. Chromatographie

II.2.1. Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couches minces analytiques sont réalisées sur des plaques d'aluminium (Merck) recouvertes d'un gel de silice 60 F₂₅₄ (phase directe). La révélation se fait par UV ou par pulvérisation d'une solution à 1% d'orcinol sulfurique dans du méthanol suivie du chauffage de la plaque à 200°C.

Les chromatographies sur couche mince préparative sont préparées par dépôt d'une couche uniforme de silice de 2 mm d'épaisseur (Kieselgel 60F254 Merck) sur des plaques de verre (20cmx20cm) que l'on active, après séchage, à 100°C durant 2 heures. La révélation se fait par UV ou sous atmosphère de diiode.

II.2.2. Chromatographie en phase gaz

Les caractérisations par chromatographie en phase gaz (CPG) sont réalisées sur un appareil Perkin Elmer Autosystem[®] équipé d'un injecteur de type Split-Splitless, d'une colonne capillaire PE-225 (L = 30 m, Ø_{int} = 0,32 mm) et d'un détecteur à ionisation de

flamme (FID). Les données de détection sont traitées par ordinateur (logiciel Turbochrom). La température de l'injecteur est de 200°C et celle du détecteur est de 300°C. La pression du gaz vecteur (Hélium) est constante à 25 psi.

II.3. Infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Spectrum 1000 à transformée de Fourier, piloté par ordinateur. Les échantillons sont déposés sur pastilles de KBr. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

II.4. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker DPX-400[®] à une fréquence de 400,13 MHz au Service commun de RMN de l'Université de Limoges. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le tetraméthylsilane étant pris comme référence interne ($\delta = 0$ ppm).

La RMN du proton nous a permis de calculer le degré de substitution des différents esters de cellulose que nous avons synthétisés, les taux de réticulation des polymères réticulés. La RMN du carbone 13 nous a donné des informations structurales sur les composés synthétisés.

II.5. Propriétés mécaniques

Les tests de tension uniaxiale ont été réalisés à l'IUT Génie Civil d'Egletons sur une dizaine d'échantillons identiques. L'appareillage (Adamel Lomhargy DY 14[®]) est une machine composée de deux mors, l'un fixe, l'autre mobile dont le mouvement vertical s'effectue à une vitesse de traction constante de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les échantillons ont une largeur homogène. La mesure de l'épaisseur a été effectuée à l'aide d'un Palmer en douze points.

II.6. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été menées au laboratoire SPCTS (Sciences et Procédés Céramiques et Traitements de Surface) de l'Université de Limoges. L'expérience a été effectuée à l'aide d'un appareillage Setaram DTA/DSC Labsys[®] d'une précision de $\pm 10 \mu\text{g}$. La masse initiale de l'échantillon est de l'ordre de 30 mg. La vitesse de chauffe a été ajustée à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à ce qu'une température de 450°C soit atteinte.

II.7. Analyse thermique différentielle

Les analyses thermiques différentielles ont été menées au laboratoire SPCTS (Sciences et Procédés Céramiques et Traitements de Surface) de l'Université de Limoges. L'expérience a été effectuée à l'aide d'un appareil Setaram DTA 1600 Labsys[®]. La masse initiale de l'échantillon est de l'ordre de 10 mg. La vitesse de chauffe a été ajustée à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à ce qu'une température de 400°C soit atteinte.

III. Caractérisation des échantillons

III.1. Mise en forme des films plastiques (Casting)

L'ester de cellulose (1 g) est dissous dans 30 mL de chloroforme (ou de dichlorométhane) puis le solvant est évaporé à l'air libre, à pression et température ambiante, et le film récupéré sur les parois du récipient.

III.2. Saponification des esters de cellulose

L'ester de cellulose (100 mg) est mis en suspension dans une solution de soude à 0,25 M, sous agitation à 80°C pendant 17 heures. Le milieu réactionnel est ensuite acidifié jusqu'à pH 2 puis les acides gras sont extraits au chloroforme. Après neutralisation et séchage de la phase organique, on récupère un mélange d'acide gras.

III.3. Transestérification des esters de cellulose

L'ester de cellulose (100 mg) est dissous dans du dichlorométhane (20 ml), puis on ajoute 10 ml de solution à 0,5 M de méthylate de sodium dans le méthanol (0,05 mol). Après 24 heures de réaction à température ambiante, on filtre le mélange réactionnel puis on neutralise le filtrat par action de résine acide. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient un mélange d'esters méthyliques d'acides gras.

III.4. Calcul du degré de substitution

III.4.1. Par RMN du proton

Pour toutes les formules mathématiques établies ci-après, les abréviations suivantes ont été adoptées :

DS = degré de substitution total de l'échantillon.

DS_U = degré de substitution en ester undécylénique de l'échantillon.

DS_L = degré de substitution en ester laurique de l'échantillon.

I_{CH_3} = Intégration correspondant aux protons terminaux de la chaîne laurique ($\delta = 0,80$ ppm).

I_{1HC} = Intégration d'un proton de chaîne d'acide gras.

I_{CH} = Intégration correspondant au proton éthylénique en position 10 de la chaîne undécylénique ($\delta = 5,80$ ppm).

I_{sucre} = Intégration correspondant aux protons présents sur la partie glucidique des esters de cellulose.

I_T = Intégration correspondant aux signaux compris entre 2,5 et 5 ppm.

Le DS correspond au nombre de chaînes greffées par unité glucosidique. On peut écrire l'équation suivante, dans le cas d'un ester laurique de cellulose :

$$DS = \frac{\text{nombre de chaînes}}{\text{nombre d'unités glucidiques}} \quad (1)$$

En RMN 1H , si l'on considère :

nombre de chaîne = Intégration d'un proton de la chaîne grasse = I_{1HC}

et

nombre d'unités glucidiques :

$$\frac{I_{sucre}}{\text{nombre de proton par unité glucidique}} = \frac{I_{sucre}}{10-DS}, \quad (2)$$

l'équation (1) devient :

$$DS = \frac{I_{1HC}(10-DS)}{I_{sucre}} \quad (3)$$

En tirant DS de l'équation 3, on déduit :

$$DS = \frac{10 \cdot I_{1HC}}{I_{sucre} + I_{1HC}}$$

Les intégrations des protons sont toujours réalisées de la même façon, à savoir :

- Pour un laurate de cellulose, $I_{1HC} = \frac{I_{CH_3}}{3} = 1$ et $I_{sucre} = I_T$.
- Pour un undécénoate de cellulose, $I_{1HC} = I_{CH} = 1$ et $I_{sucre} = I_T - 2$ (deux protons éthyléniques dans la zone 2,5-5 ppm, voir figure b).

- Pour un ester mixte (laurate-undécénoate) de cellulose, $I_{1HC} = 1$ pour le laurate, $I_{1HC} = I_{CH}$ pour l'undécénoate et $I_{sucr\grave{e}} = I_T - 2I_{CH}$.

On aura donc, dans chaque cas :

- Laurate de cellulose : $DS = \frac{10}{I_T + 1}$.

- Undécénoate de cellulose : $DS = \frac{10}{I_T - 1}$.

- Ester mixte laurate-undécénoate de cellulose : $DS_L = \frac{10}{I_T + 1 - 2I_{CH}}$ et

$$DS_U = \frac{10 \cdot I_{CH}}{I_T - I_{CH}}.$$

III.4.2. Par volumétrie

La saponification des esters cellulosiques permet, après dosage de l'excès d'alcalinité, la détermination du degré de substitution total de l'échantillon.

Un échantillon de 50 mg d'ester cellulosique est immergé dans 5 mL d'une solution éthanolique de soude à 0,25 M. Le mélange est chauffé à 70°C sous agitation pendant 17 heures. Le dosage en retour de l'excès de soude est réalisé par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M, sur une chaîne de titration Schött Geräte TZ 1965[®]. Pour toutes les équations que nous avons établies, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

DS = degré de substitution de l'échantillon.

m = masse de l'échantillon saponifié.

V_1 = volume d'acide chlorhydrique ajouté à la première équivalence (neutralisation de la soude en excès).

V_2 = volume d'acide chlorhydrique ajouté à la deuxième équivalence neutralisation des sels d'acides gras).

$n_{ac\ gras}$ = nombre de moles d'acide gras présentes dans l'échantillon.

$n_{unit\ est\ est\ est\ est}$ = nombre de mole d'unité glucose estérifiée.

$M_{unit\ est\ est\ est\ est}$ = masse molaire d'une unité glucose estérifiée.

$M_{unit\ non\ est\ est\ est\ est}$ = masse molaire d'une unité glucose non estérifiée.

M_{H_2O} = masse molaire de l'eau.

$M_{ac\ gras}$ = masse molaire de l'acide gras greffé sur l'unité glucose.

[HCl] = concentration de la solution d'acide chlorhydrique (en mol.l⁻¹).

Le nombre de mole d'acide chlorhydrique utilisé entre la première et la deuxième équivalence correspond au nombre de moles d'acide gras présentes dans l'échantillon d'ester cellulosique. Donc : $n_{ac\ gras} = (V_2 - V_1) \times [HCl]$

D'après la définition du DS (nombre de moles d'acide gras greffées par unité glucosidique substituée), nous avons la formule de calcul suivante :

$$DS = \frac{n_{ac\ gras}}{n_{unité\ estérifiée}} \text{ d'où } DS = \frac{n_{ac\ gras} \times M_{unité\ estérifiée}}{m} \quad (1)$$

Or, la masse molaire moyenne de l'unité glucose estérifiée est conditionnée par la valeur du degré de substitution. En effet, on a :

$$M_{unité\ estérifiée} = M_{unité\ non\ estérifiée} + DS(M_{ac\ gras} - M_{H_2O}) \quad (2)$$

En injectant l'équation (2) dans l'équation (1), on obtient :

$$DS = \frac{M_{unité\ non\ estérifiée}}{\frac{m}{n_{ac\ gras}} - (M_{ac\ gras} - M_{H_2O})}$$

III.5. Détermination du taux de réticulation

III.5.1. Par RMN du proton

La RMN du proton nous a aussi permis de déterminer le taux de réticulation T de chaque produit de métathèse après leur saponification. T correspond au rendement de la réaction de métathèse de l'ester undécylénique. On aura donc

$$T = \frac{\text{nombre de moles de diacide formé}}{\text{nombre de moles de diacide théorique}} \times 100.$$

Le nombre de dimères formés correspond, en RMN, à l'intégration d'un proton du dimère (hydrogène éthylénique à $\delta = 5,3$ ppm). Le nombre de dimère théorique est calculé

selon la formule suivante : $n_{dth} = n_d + \frac{1}{2} n_U$

où n_{dth} = nombre de dimères théorique,

n_d = nombre de dimères,

n_U = nombre de monomères.

D'où le calcul de T selon l'équation :

$$T = \frac{n_d}{n_d + \frac{1}{2}n_U} \times 100 = \frac{I_{Hd}}{I_{Hd} + \frac{1}{2}I_{HU}} \times 100,$$

où I_{Hd} = intégration d'un proton du dimère

et

I_{HU} = intégration d'un proton du monomère.

III.5.2. Par CPG

III.5.2.1. Méthode

Cette analyse est réalisée après transestérification des esters de cellulose réticulés. La méthode imposée à l'analyse chromatographique correspondant à des conditions de montées en température du four :

- 70°C pendant 5 minutes
- 70°C à 180°C à 20°C/minute
- 180°C à 220°C à 40°C/minute
- 220°C pendant 18,5 minutes

Cette méthode permet l'élution des différents composés du mélange à analyser avec les temps de rétention suivants :

- Undécénoate de méthyle (masse = $m_{U=Me}$, surface de pic = $S_{U=Me}$, masse molaire = $M_{U=Me}$) : $t_R = 7,73$ min,
- Laurate de méthyle (masse = m_{LMe} , surface de pic = S_{LMe} , masse molaire = M_{LMe}) : $t_R = 8,17$ min,
- Eicosènedioate de diméthyle (masse = $m_{E=Me}$, surface de pic = $S_{E=Me}$, masse molaire = $M_{E=Me}$) : $t_R = 22,36$ min,

III.5.2.2. Étalonnage

Pour l'étalonnage de l'appareil, nous avons utilisé l'acide caprique (masse = m_C , surface = S_C , masse molaire = M_C , $t_R = 8,85$ min) comme étalon interne pour le calcul des nombres de moles d'esters méthyliques des acides gras. Les courbes étalons sont représentées en annexe 1. Les formules de calcul des quantités d'esters méthyliques sont :

- Pour le laurate de méthyle : $n_{LMe} = \frac{0,8315 \times m_C \times S_{LMe}}{S_C \times M_{LMe}}$,
- Pour l'undécénoate de méthyle : $n_{U=Me} = \frac{0,8629 \times m_C \times S_{U=Me}}{S_C \times M_{U=Me}}$,
- Pour l'eicosènedioate de diméthyle : $n_{E=Me} = \frac{1,3855 \times m_C \times S_{E=Me}}{S_C \times M_{E=Me}}$.

III.5.2.3. Calcul du taux de réticulation T

Le taux de réticulation est le rendement de la réaction de métathèse de l'ester undécylénique. Il est calculé par la formule suivante :

$$T = \frac{n_{E=Me}}{n_{E=MeTh}} \times 100 = \frac{n_{E=Me}}{n_{E=Me} + 0,5 \times n_{U=Me}} \times 100$$

III.6. Calcul du rendement d'hydrogénation par CPG

III.6.1. Méthode

Cette analyse est réalisée par CPG après transestérification des esters de cellulose réticulés hydrogénés. La méthode imposée à l'analyse chromatographique est la même que celle utilisée pour le calcul du taux de réticulation. Cette méthode permet l'éluion des différents composés du mélange à analyser avec des temps de rétention suivants :

- Undécénoate de méthyle (masse = $m_{U=Me}$, surface de pic = $S_{U=Me}$, masse molaire = $M_{U=Me}$) : $t_R = 7,39$ min,
- Undécénoate de méthyle (masse = $m_{U=Me}$, surface de pic = $S_{U=Me}$, masse molaire = $M_{U=Me}$) : $t_R = 7,73$ min,
- Laurate de méthyle (masse = m_{LMe} , surface de pic = S_{LMe} , masse molaire = M_{LMe}) : $t_R = 8,17$ min,
- Eicosanedioate de diméthyle (masse = $m_{E=Me}$, surface de pic = $S_{E=Me}$, masse molaire = $M_{E=Me}$) : $t_R = 21,7$ min,

- Eicosènedioate de diméthyle (masse = $m_{E=Me}$, surface de pic = $S_{E=Me}$, masse molaire = $M_{E=Me}$) : $t_R = 22,36$ min,

III.6.2. Étalonnage

Pour l'étalonnage de l'appareil, nous avons utilisé l'acide caprique ($t_R=8,85$ min) comme étalon interne pour le calcul des nombres de moles d'esters méthyliques des acides gras. Les courbes étalons sont représentées en annexe 2. Les formules de calcul des quantités d'esters méthyliques sont :

- Pour le laurate de méthyle : $n_{LMe} = \frac{0,8315 \times m_c \times S_{LMe}}{S_c \times M_{LMe}}$,
- Pour l'undécanoate de méthyle : $n_{U=Me} = \frac{0,8629 \times m_c \times S_{U=Me}}{S_c \times M_{U=Me}}$,
- Pour l'undécénoate de méthyle : $n_{U=Me} = \frac{0,8629 \times m_c \times S_{U=Me}}{S_c \times M_{U=Me}}$,
- Pour l'eicosanedioate de diméthyle : $n_{EMe} = \frac{1,3855 \times m_c \times S_{EMe}}{S_c \times M_{EMe}}$,
- Pour l'eicosènedioate de diméthyle : $n_{E=Me} = \frac{1,3855 \times m_c \times S_{E=Me}}{S_c \times M_{E=Me}}$.

III.6.3. Détermination du rendement d'hydrogénation

Le rendement d'hydrogénation R_H est calculé sur la base de la conversion des deux types d'ester insaturé en leurs alcanes correspondants. Il est calculé selon la formule :

$$R_H = \frac{\text{nombre de moles d'undécanoate} + \text{nombre de moles d'eicosanedioate}}{\text{nombre théorique de moles d'undécanoate} + \text{nombre théorique de moles d'eicosanedioate}} \times 100$$

où nombre théorique de mole d'undécanoate = $n_{UMe} + n_{U=Me}$

et nombre théorique de mole d'eicosanedioate = $n_{EMe} + n_{E=Me}$

on en déduit :
$$R_H = \frac{n_{UMe} + n_{EMe}}{n_{UMe} + n_{U=Me} + n_{EMe} + n_{E=Me}} \times 100$$

III.7. Détermination de la composition des esters mixtes lin/laurique par CPG

III.7.1. Méthode

Cette analyse est réalisée par CPG après transestérification des esters de cellulose. La méthode utilisée pour l'analyse chromatographique correspondant à des conditions de montées en température du four :

- 70°C à 180°C à 20°C/minute
- 180°C à 204°C à 3°C/minute
- 204°C à 220°C à 16°C/minute
- 220°C pendant 0,5 minutes

Cette méthode permet l'élution des différents composés du mélange à analyser avec des temps de rétention suivants :

- Laurate de méthyle (masse = m_{LMe} , surface de pic = S_{LMe} , masse molaire = M_{LMe}) : $t_R = 8,38$ min,
- Palmitate de méthyle (masse = m_{PMe} , surface de pic = S_{PMe} , masse molaire = M_{PMe}) : $t_R = 10,87$ min,
- Stéarate de méthyle (masse = m_{SMe} , surface de pic = S_{SMe} , masse molaire = M_{SMe}) : $t_R = 12,92$ min,
- Oléate de méthyle (masse = m_{OMe} , surface de pic = S_{OMe} , masse molaire = M_{OMe}) : $t_R = 13,15$ min,
- Linoléate de méthyle (masse = m_{L2Me} , surface de pic = S_{L2Me} , masse molaire = M_{L2Me}) : $t_R = 13,66$ min,
- Linoléate de méthyle (masse = m_{L3Me} , surface de pic = S_{L3Me} , masse molaire = M_{L3Me}) : $t_R = 14,32$ min

III.7.2. Étalonnage

Cet étalonnage a été réalisé à partir d'un mélange commercial connu des cinq esters méthyliques des acides de l'huile de lin. L'étalon interne choisi dans ce cas est l'undécénoate de méthyle (masse = $m_{U=Me}$, surface de pic = $S_{U=Me}$, masse molaire = $M_{U=Me}$, $t_R = 6,86$ min).

Les formules permettant de calculer chaque quantité d'esters méthyliques sont données ci-dessous.

- Laurate de méthyle : $n_{LMe} = \frac{S_{LMe} \times m_U}{0,7618 \times S_U \times M_{LMe}}$,

- Palmitate de méthyle : $n_{PMe} = \frac{S_{PMe} \times m_U}{0,8663 \times S_U \times M_{PMe}}$,

- Stéarate de méthyle : $n_{SMe} = \frac{S_{SMe} \times m_U}{0,8842 \times S_U \times M_{SMe}}$,

- Oléate de méthyle : $n_{OMe} = \frac{S_{OMe} \times m_U}{0,8814 \times S_U \times M_{OMe}}$,

- Linoléate de méthyle : $n_{L2Me} = \frac{S_{L2Me} \times m_U}{0,9646 \times S_U \times M_{L2Me}}$,

- Linoléate de méthyle : $n_{L3Me} = \frac{S_{L3Me} \times m_U}{1,0218 \times S_U \times M_{L3Me}}$.

III.8. Biodégradabilité

Un film plastique (DS = 2,2 ; 5 g) est mis en suspension dans de l'eau ultrapure. Le milieu est inoculé avec une souche bactérienne de type *Streptomyces Sampsonii*. Le milieu est mis à incuber à 37°C dans un agitateur planétaire (150 tours par minute) pendant 10 mois. Le même protocole est appliqué à une autre souche de type *Bacillus* gram positif isolée lors d'un précédent travail.⁷⁷

IV. Synthèses

IV.1. Obtention de cellulose des sciures de châtaignier

IV.1.1. Délignification acide de sciures de châtaignier

40 g de sciures de châtaignier finement broyées sont mises en suspension dans 500 mL d'un mélange éthanol/eau 8/2. L'ensemble est porté à reflux sous agitation pendant une heure. Le mélange est alors filtré sur büchner. Cette extraction est répétée jusqu'à ce que le filtrat soit incolore (soit 4 fois). Après filtration, on lave le solide avec le mélange éthanol/eau 80/20. Le résidu est ensuite séché à température ambiante. Environ 32 g de résidu lignocellulosique détannifié et dégraissé sont récupérés (rendement en masse 80%).

Ces 32 g sont ensuite délignifiés par action de 600 mL d'un mélange dioxane/acide chlorhydrique 1 M dans les proportions volumiques 90/10 à reflux pendant 2 heures. Le mélange est filtré puis le solide est remis en suspension dans le mélange dioxane/HCl 1 M 90/10 à reflux pendant 2 heures. Après filtration, le résidu est lavé abondamment avec un mélange dioxane/eau 90/10 puis mis à sécher à température jusqu'à l'obtention d'un résidu de masse constante. Dans ce cas, le résidu cellulosique obtenu a une masse de 17 g (rendement en masse 53%). La cellulose représente donc 42,5% en masse de la sciure de châtaignier.

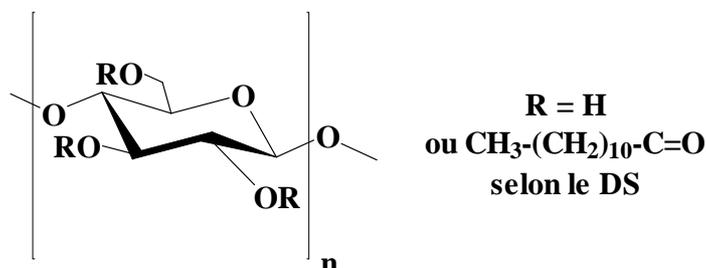
IV.1.2. Délignification basique de sciures de châtaignier

40 g de sciure de châtaignier sont immergées dans une solution aqueuse de soude à 2 mol.L^{-1} . Après 5 h sous agitation à 80°C , le résidu est filtré sur Büchner puis lavé avec une solution d'acide acétique à 20%. Le résidu est ensuite lavé abondamment à l'eau jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le solide récupéré est ensuite séché à 50°C jusqu'à ce que sa masse soit constante. (18,3 g de résidu cellulosique, rendement d'extraction 52%).

IV.2. Dissolution de cellulose

Le protocole de dissolution qui suit est le même qu'il s'agisse de cellulose microcristalline ou de cellulose de châtaignier. 30 g de substrat sont prétraités par échange de solvants. Ils sont immergés tout d'abord dans 100 mL de méthanol à 99,99% pendant 30 min sous agitation, puis, après filtration, dans du DMA (100 mL) pendant 30 min et filtrés à nouveau. Parallèlement, 105 g de chlorure de lithium sont dissous dans 1,5 L de DMA à 70°C (30 min). La cellulose prétraitée est alors ajoutée au mélange LiCl/DMA et dissoute à 70°C pendant 4 heures.

IV.3. Esters lauriques de cellulose par micro-ondes



IV.3.1. Voie A : sans catalyseur ni base

On mélange 0,7 à 7,9 mL (3,1 à 34,1 mmol, 1 à 11 éq) de chlorure d'acide laurique dans 25 mL de solution de cellulose (0,5 g, 3,1 mmol) et on active 1 min à 300 W avec le réacteur monomode Synthewave 402[®]. Le produit de réaction est purifié par deux méthodes différentes :

- L'ester de cellulose est précipité par ajout de méthanol (200 mL) puis filtré sur papier. Le solide résultant est ensuite dissous dans du chloroforme (60 mL) puis précipité par ajout de méthanol (200 mL). On laisse sécher le précipité à température ambiante (une nuit).
- L'ester de cellulose est précipité par ajout d'une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium (0,4 mol.L⁻¹, 200 mL). Après filtration sur cartouche de Soxhlet, on lave le précipité deux fois avec la solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium puis deux fois avec de l'eau chaude. On laisse sécher le précipité à température ambiante (48 heures).

L'ester de cellulose ainsi isolé est transformé en film plastique lors du casting.

RMN ¹H (CDCl₃) : chaînes : 0,89 (t) CH₃, 1,26 (m) H-3 à H-11, 1,60 (m) H-2, 2,32 (m) H-1 ; squelette cellulosique : 2,75 à 5,50 (m).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 172,0 à 174,0 C=O, Sucre : 101,0 C-1', 84,0 C-2' et C-4', 71,0 C-3', 69,0 C-5', 60,0 C-6', chaînes : 22,7 à 29,7 CH₂, 14,1 CH₃.

IR : 3345 cm⁻¹ (OH), 2955 et 2850 cm⁻¹ (CH₂), 1740 cm⁻¹ (C=O).

IV.3.2. Voie B : en présence de DMAP

On dissout 95 à 380 mg de DMAP (0,7 à 3,1 mmol, 0,25 à 1 éq.) dans 25 mL de solution de cellulose (0,5 g, 3,1 mmol). On ajoute 0,7 à 7,9 mL de chlorure d'acide laurique (3,1 à 34,1 mmol, 1 à 11 éq.) et on active 1 min à 300 W avec le réacteur monomode Synthewave 402[®]. Le produit de réaction est purifié selon les deux méthodes décrites précédemment.

L'ester de cellulose ainsi isolé est transformé en film plastique lors du casting.

RMN ¹H (CDCl₃) : chaînes : 0,89 (t) CH₃, 1,26 (m) H-3 à H-11, 1,60 (m) H-2, 2,32 (m) H-1 ; squelette cellulosique : 2,75 à 5,50 (m).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 172,0 à 174,0 C=O ; sucre : 101,0 C-1', 84,0 C-2' et C-4', 71,0 C-3', 69,0 C-5', 60,0 C-6' ; chaînes : 22,7 à 29,7 CH₂, 14,1 CH₃.

IR : 3345 cm⁻¹ (OH), 2955 et 2850 cm⁻¹ (CH₂), 1740 cm⁻¹ (C=O).

IV.3.3. Voie C : en présence de tributylamine

On dissout 2,2 mL de tributylamine (9,3 mmol, 3 éq.) dans 25 mL de solution de cellulose (0,5 g, 3,1 mmol). On ajoute 2,15 à 7,2 mL de chlorure d'acide laurique (9,3 à 31 mmol, 3 à 10 éq.) et on active 1 min à 300 W avec le réacteur monomode Synthewave 402[®]. Le produit de réaction est purifié par les deux même méthodes que précédemment.

L'ester de cellulose ainsi isolé est transformé en film plastique lors du casting.

RMN ¹H (CDCl₃) : chaînes : 0,89 (t) CH₃, 1,26 (m) H-3 à H-11, 1,60 (m) H-2, 2,32 (m) H-1 ; squelette cellulosique : 2,75 à 5,50 (m).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 172,0 à 174,0 C=O ; sucre : 101,0 C-1', 84,0 C-2' et C-4', 71,0 C-3', 69,0 C-5', 60,0 C-6' ; chaînes : 22,7 à 29,7 CH₂, 14,1 CH₃.

IR : 3345 cm⁻¹ (OH), 2955 et 2850 cm⁻¹ (CH₂), 1740 cm⁻¹ (C=O).

IV.3.4. Voie D : en présence de carbonate de calcium ou de sodium

Du carbonate de calcium (925 mg, 9,3 mmol, 3 éq.) ou de sodium (980 mg, 9,3 mmol, 3 éq.) sont mis en suspension dans 25 mL de solution de cellulose (0,5 g, 3,1 mmol). On ajoute 2,15 à 7,2 mL de chlorure d'acide laurique (9,3 à 31 mmol, 3 à 10 éq.) et on active 1 min à 300 W avec le réacteur monomode Synthewave 402[®]. Le produit de réaction est purifié selon les deux méthodes décrites précédemment.

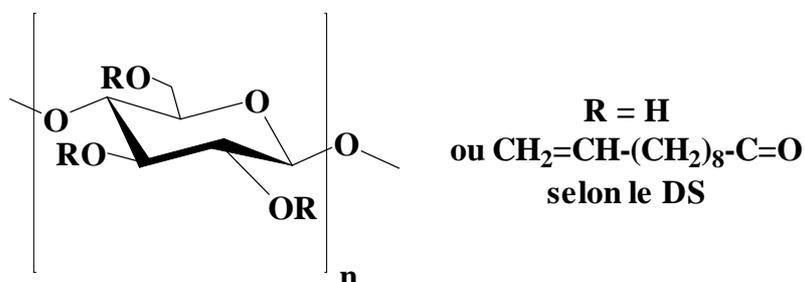
L'ester de cellulose ainsi isolé est transformé en film plastique lors du casting.

RMN ¹H (CDCl₃) : chaînes : 0,89 (t) CH₃, 1,26 (m) H-3 à H-11, 1,60 (m) H-2, 2,32 (m) H-1 ; squelette cellulosique : 2,75 à 5,50 (m).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 172,0 à 174,0 C=O ; sucre : 101,0 C-1', 84,0 C-2' et C-4', 71,0 C-3', 69,0 C-5', 60,0 C-6' ; chaînes : 22,7 à 29,7 CH₂, 14,1 CH₃.

IR : 3345 cm⁻¹ (OH), 2955 et 2850 cm⁻¹ (CH₂), 1740 cm⁻¹ (C=O).

IV.4. Esters undécyléniques de cellulose par micro-ondes



On dissout 1,51 g de DMAP (12,4 mmol, 1 éq.) dans 100 mL de solution de cellulose (2 g, 12,4 mmol). On ajoute 7,95 à 15,9 mL de chlorure d'acide undécylénique (37 à 74 mmol, 3 à 6 éq.) et on active 1,5 à 5 min dans un four micro-ondes domestique, sur la position décongélation (puissance moyenne de 180 W). Le produit de réaction est purifié par ajout de méthanol (400 mL) puis filtré sur papier. Le solide résultant est ensuite dissous dans du chloroforme (100 mL) puis précipitation par ajout de méthanol (400 mL). On laisse sécher le précipité à température ambiante (une nuit).

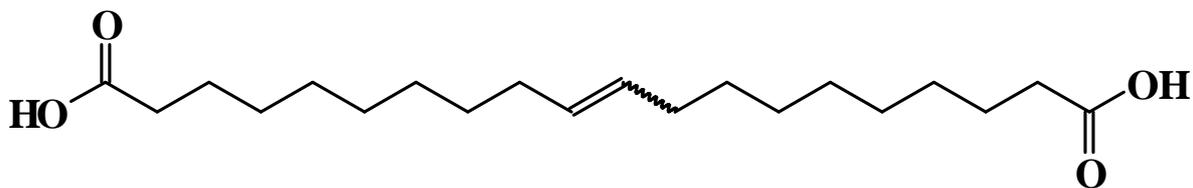
L'ester de cellulose ainsi isolé est transformé en film plastique lors du casting.

RMN 1H ($CDCl_3$) : chaînes : 1,26 (m) H-3 à H-11, 1,60 (m) H-2, 2,32 (m) H-1, 4,95 (m) H-11, 5,80 (m) H-10 ; squelette cellulosique : 2,75 à 5,50 (m).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : sucre : 101,0 C-1', 84,0 C-2' et C-4', 71,0 C-3', 69,0 C-5', 60,0 C-6' ; chaînes : 172,0 à 174,0 C=O, 22,7 à 29,7 CH_2 , 14,1 CH_3 .

IR : 3345 cm^{-1} (OH), 3050 et 1640 cm^{-1} (C=C), 2955 et 2850 cm^{-1} (CH_2), 1740 cm^{-1} (C=O).

IV.5. Acide 10-eicosendioïque



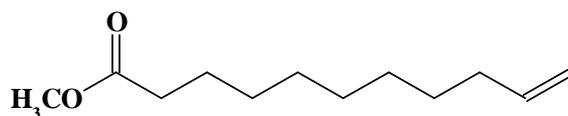
L'acide ω -undécylénique (0,5 mL, 2,6 mmol) est dissous dans 2 mL de dichlorométhane distillé et dégazé puis mis sous argon. Le catalyseur de Grubbs de première génération [benzylidènebis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthénium] (0,1 g, 0,125 mmol, 5%) est dissous dans 3 mL du même solvant puis est injecté dans la solution par canne de transfert (\approx 15 min). Au bout de 24 h de réaction, le produit est purifié sur une colonne de silice avec un gradient d'éluant chloroforme/éthanol de 100/0 à 50/50. On obtient 0,33 g (Rdt = 75%) d'un solide blanc.

Rf = 0,33 (CHCl₃/EtOH 93/7)

RMN ¹H (DMSO-d₆) : 5,38 et 5,34 (m, 2H) H-10, 2,32 (t, 4H, J = 7,5 Hz) H-2, 2,00 et 1,96 (m, 4H) H-9, 1,61 (m, 4H) H-3, 1,29 (m, 20H) H-4 à H-8.

RMN ¹³C (DMSO-d₆) : 177,1 C-1, 130,5 et 130,0 C-10, 34,2 C-2, 32,7 et 27,3 C-9, 25,0 C-3, 29,2 à 29,7 C-4 à C-8.

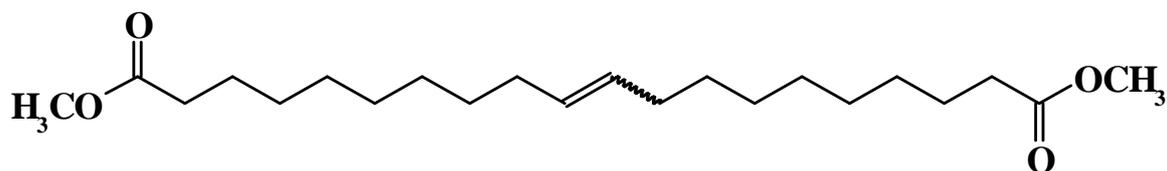
IV.6. Undécénoate de méthyle



Le chlorure d'acide ω -undécylénique (0,5 mL, 2,3 mmol) est dissous dans 5 mL de méthanol. Après cinq minutes de réaction, on ajoute 10 mL de chloroforme, puis on neutralise le milieu réactionnel par ajout de 10 mL de solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. On lave la phase organique avec de l'eau jusqu'à obtenir un pH neutre pour les eaux de lavage. On sèche la phase organique sur sulfate de magnésium puis on évapore le solvant. On obtient le produit souhaité (huile incolore) avec un rendement quantitatif (0,45 mg, 2,3 mmol).

Rf = 0,66 (CHCl₃/Ether de pétrole 50/50)

IV.7. 10-eicosendioate de diméthyle par métathèse



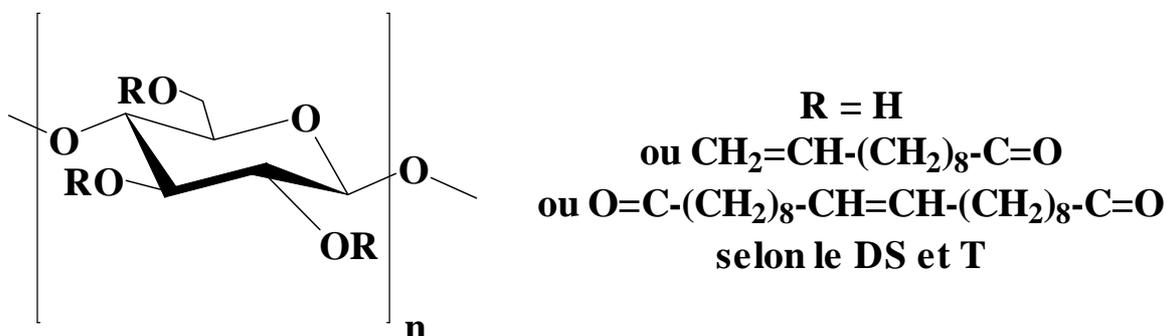
L'ω-undécénoate de méthyle (0,45 mL, 2,3 mmol) est dissous dans 2 mL de dichlorométhane distillé et dégazé puis mis sous argon. Le catalyseur de Grubbs de première génération [benzylidènebis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthénium] (0,123 g, 0,15 mmol, 6%) est dissous dans 4 mL du même solvant puis est injecté dans la solution par canne de transfert (≈ 15 min). Au bout de 24 h de réaction, le produit est purifié sur une colonne de silice avec un gradient d'éluant chloroforme/éther de pétrole de 100/0 à 0/100. On obtient 0,33 g (Rdt = 78%) d'un solide blanc.

R_f = 0,33 (CHCl₃/Ether de pétrole 50/50)

RMN ¹H (DMSO-d₆) : 5,38 et 5,34 (m, 2H) H-10, 2,32 (t, 4H, J = 7,5 Hz) H-2, 2,00 et 1,96 (m, 4H) H-9, 1,61 (m, 4H) H-3, 1,29 (m, 20H) H-4 à H-8.

RMN ¹³C (DMSO-d₆) : 177,1 C-1, 130,5 et 130,0 C-10, 34,2 C-2, 32,7 et 27,3 C-9, 25,0 C-3, 29,2 à 29,7 C-4 à C-8.

IV.8. Réticulation d'esters undécyléniques de cellulose par métathèse

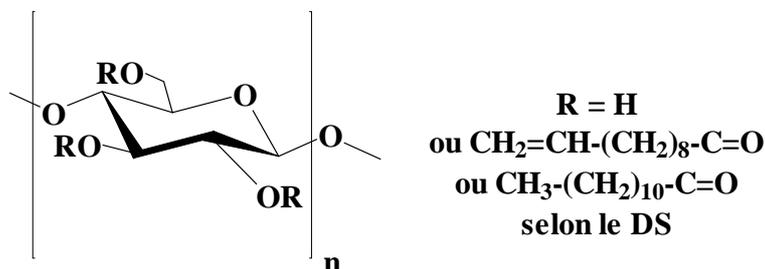


L'ester undécylénique de cellulose (0,3 à 6 g) est dissous dans du dichlorométhane (30 à 600 mL) puis la solution est dégazée par barbotage d'argon. Le benzyldènebis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthénium (5 à 70 mg, 6,1 à 85 μmol , 0,1 à 15%) est dissous dans 1 à 7 mL de dichlorométhane dégazé puis est injecté dans la solution d'ester de cellulose par un goutte à goutte assez rapide (3 à 10 min). la réaction est laissée sous agitation deux heures. Deux méthodes ont été utilisées pour caractériser ce produit de réaction :

- Soit avant casting : on prélève 10 mL de la solution puis on effectue la transestérification de ce produit suivie d'une analyse en CPG pour déterminer le taux de réticulation. L'autre partie de la solution est mise en casting.
- Soit après casting : 100 mg de film plastique subissent une saponification, puis le mélange d'acide est caractérisé par RMN ^1H , permettant de déterminer le taux de réticulation.

IR : 3345 cm^{-1} (OH), 3076 et 1640 cm^{-1} (C=C), 2955 et 2850 cm^{-1} (CH₂), 1740 cm^{-1} (C=O).

IV.9. Esters mixtes lauriques / undécyléniques de cellulose



On dissout 1,5 à 3,02 g de DMAP (6,2 à 24,7 mmol, 1 éq.) dans 100 à 200 mL de solution de cellulose (2 à 4 g, 12,4 à 24,7 mmol). On mélange 5,7 à 20,1 mL (24,7 à 86,5 mmol ; 2 à 5 éq.) de chlorure d'acide laurique et 2,6 à 18,6 mL (12,3 à 86,5 mmol, 1 à 3,5 éq.) de chlorure d'acide ω -undécylénique, puis on ajoute ce mélange à la solution de cellulose/DMAP précédemment préparée. On place ce mélange sous irradiation micro-ondes :

- Dans un réacteur micro-ondes Milestone Ethos 1600[®], pendant 1 minute et 45 secondes à une puissance de 500 W jusqu'à une température de 100°C pour l'acylation de 4 g de cellulose.
- Dans un réacteur micro-ondes domestique, sur la position décongélation (puissance moyenne de 180 W), pendant 2 à 4 minutes pour les autres expériences.

Le produit de réaction est purifié par deux méthodes différentes :

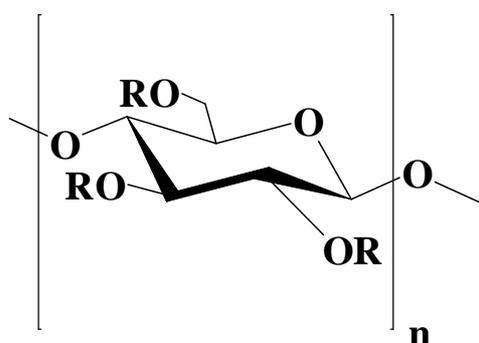
- L'ester de cellulose est précipité par ajout de méthanol (150 mL) puis filtré sur papier. Le solide résultant est ensuite dissous dans du chloroforme puis précipitation par ajout de méthanol, et ceci deux fois. On laisse sécher le précipité à température ambiante (une nuit).
- L'ester de cellulose est précipité par ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (0,4 mol.L⁻¹, 200 mL). Après filtration sur cartouche de Soxhlet, on lave le précipité deux fois avec la solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium puis deux fois avec de l'eau chaude. On laisse sécher le précipité à température ambiante (48 heures).

RMN ¹H (CDCl₃) : chaînes lauriques : 0,89 (t, J = 6,4 Hz) H-12, 1,26 (m) H-4 à H-11, 1,60 (m) H-3, 2,32 (m) H-2 ; chaînes undécyléniques, : 1,26 (m) H-4 à H-8, 1,60 (m) H-3, 2,02 (m) H-9, 2,32 (m) H-2, 4,95 (m) H-11, 5,80 (m) H-10 ; squelette cellulosique : 2,75 à 5,50 (m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : chaînes lauriques : 172,0 à 174,0 C=O, 22,7 à 29,7 CH_2 , 14,1 CH_3 ;
 chaînes undécyléniques : 172,0 à 174,0 C=O, 139,1 $\text{CH}=\text{}$, 114,2 $\text{CH}_2=\text{}$, 22,7 à 33,8 CH_2 ;
 sucre : 101,0 C-1', 84,0 C-2' et C-4', 71,0 C-3', 69,0 C-5', 60,0 C-6'

IR : 3345 cm^{-1} (OH), 3076 et 1640 cm^{-1} (C=C), 2955 et 2850 cm^{-1} (CH_2), 1740 cm^{-1} (C=O).

IV.10. Réticulation d'esters mixtes lauriques / undécyléniques de cellulose par métathèse

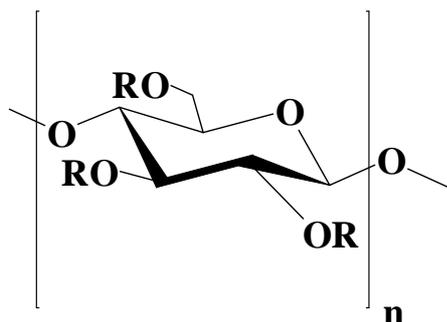


R = H
ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}=\text{O}$
ou $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}=\text{O}$
ou $\text{O}=\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}=\text{O}$
selon le DS et T

L'ester mixte de cellulose (0,3 à 6 g) est dissous dans du dichlorométhane (30 à 600 mL) puis la solution est dégazée par barbotage d'argon. Le benzyldènebis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthénium (5 à 70 mg, 6,1 à 85 μmol , 0,1 à 15%) est dissous dans 1 à 7 mL de dichlorométhane dégazé puis est injecté dans la solution d'ester de cellulose par un goutte à goutte assez rapide (3 à 10 min). Après deux heures de réaction, on prélève 10 mL de la solution puis on effectue la transestérification de ce produit suivie d'une analyse en CPG. L'autre partie de la solution est mise en casting.

IR : 3345 cm^{-1} (OH), 3076 et 1640 cm^{-1} (C=C), 2955 et 2850 cm^{-1} (CH_2), 1740 cm^{-1} (C=O).

IV.11. Hydrogénation des produits de métathèse



R = H
ou CH₃-(CH₂)₁₀-C=O
ou CH₂=CH-(CH₂)₈-C=O
ou CH₃-(CH₂)₉-C=O
ou O=C-(CH₂)₁₈-C=O
selon le DS et T

IV.11.1. Hydrogénation sans catalyseur spécifique

Après métathèse et avant casting, l'ester de cellulose réticulé (3 à 6 g) est dissous dans du dichlorométhane (300 à 600 mL), est placé sous atmosphère de dihydrogène et laissé sous agitation et à température ambiante pendant 72 heures. Après ce temps, on prélève 10 mL de solution que l'on transestérifie par action de méthylate de sodium. On analyse le mélange d'esters méthyliques d'acides gras par CPG, et l'autre partie de la solution est mise en casting.

IR : 3345 cm⁻¹ (OH), 3076 et 1640 cm⁻¹ (C=C), 2955 et 2850 cm⁻¹ (CH₂), 1740 cm⁻¹ (C=O).

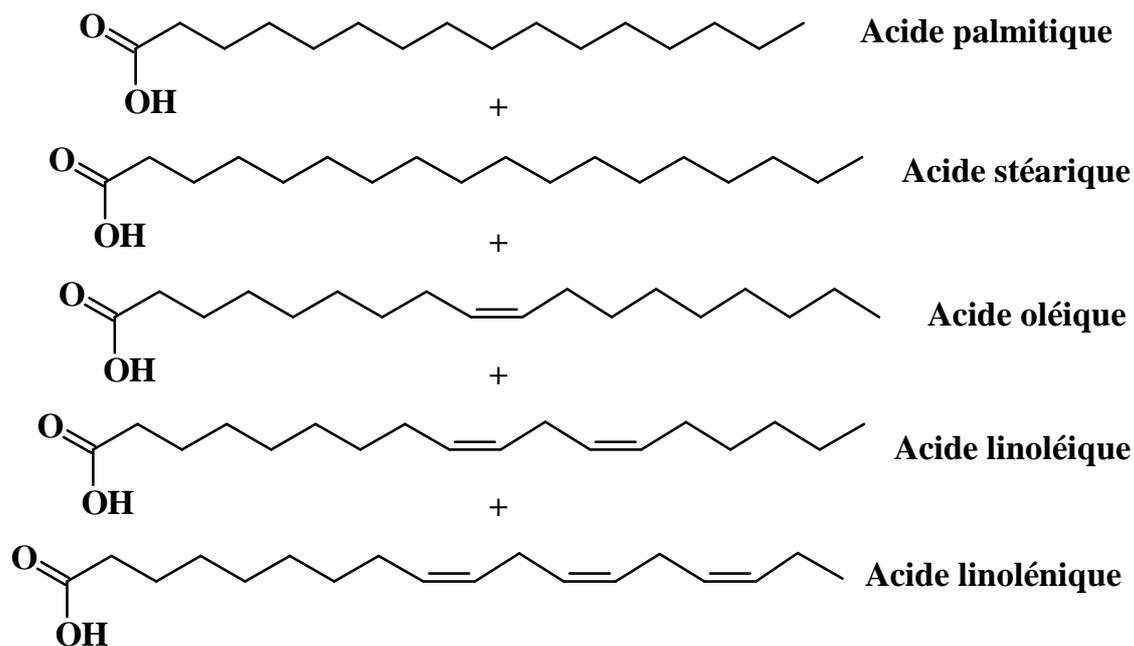
IV.11.2. Hydrogénation avec un catalyseur spécifique

Après métathèse et avant casting, on ajoute 400 mg de rhodium dispersé sur alumine à l'ester de cellulose réticulé (3 à 6 g) dissout dans du dichlorométhane (300 à 600 mL). Le tout est placé sous atmosphère de dihydrogène et laissé sous agitation et à température ambiante pendant 72 heures. Après ce temps, on filtre sur célite, puis on prélève 10 mL de solution que l'on transestérifie par action de méthylate de sodium. On analyse le mélange d'esters méthyliques d'acides gras par CPG, et l'autre partie de la solution est mise en casting.

IR : 3345 cm⁻¹ (OH), 3076 et 1640 cm⁻¹ (C=C), 2955 et 2850 cm⁻¹ (CH₂), 1740 cm⁻¹ (C=O).

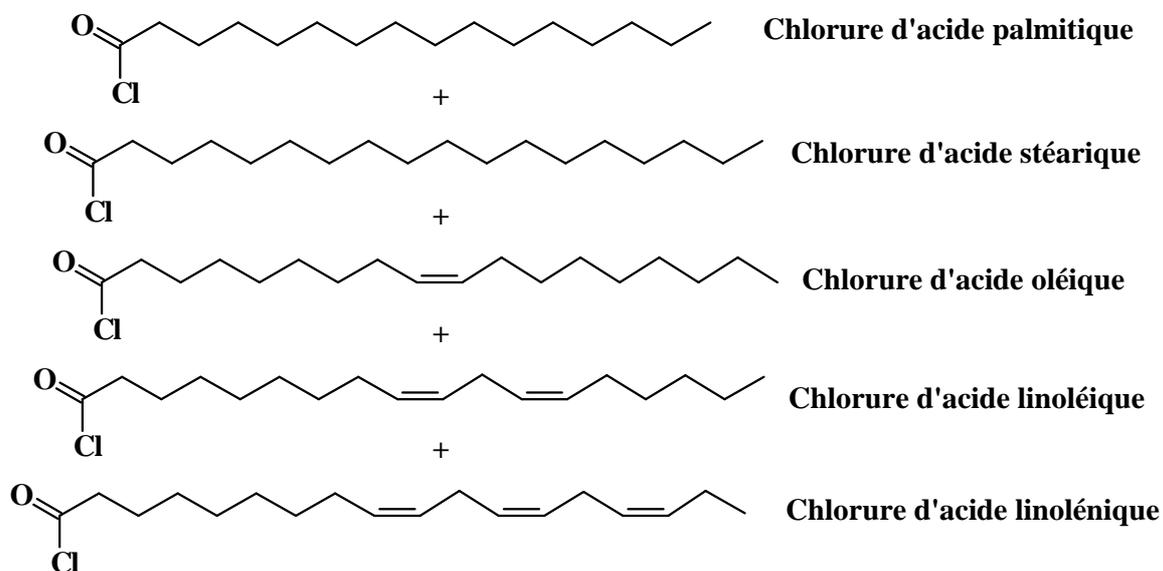
IV.12. Réticulation de cellulose par greffage-copolymérisation d'huile de lin

IV.12.1. Saponification d'huile de lin



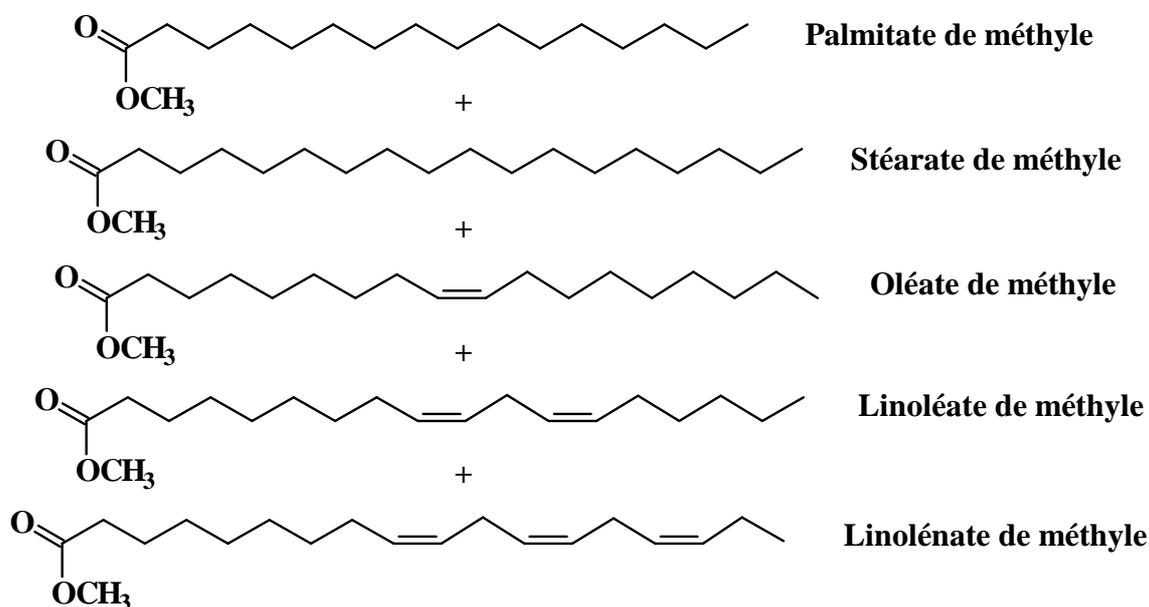
A 100 mL d'huile de lin sont ajoutés 500 mL d'une solution éthanolique de soude à 1 mol.L^{-1} . La réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Après ce temps, on élimine le surnageant de solution alcaline, puis on neutralise jusqu'à pH 2 par ajout de solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} . On lave abondamment l'huile jusqu'à ce que la phase aqueuse ait un pH neutre. L'huile est ensuite séchée sur sulfate de magnésium. On obtient 70 mL d'huile correspondant au mélange des cinq acides gras saturés et insaturés représentés ci-dessus.

IV.12.2. « Chlorure de lin »



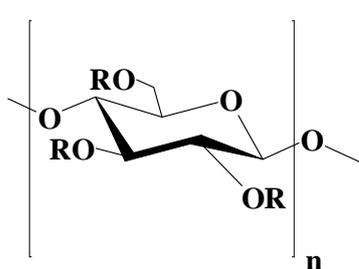
70 mL de mélange d'acide de l'huile de lin sont transformés en « chlorure de lin » par action de trichlorure de phosphore (PCl_3 , 11,6 mL, 0,6 éq.) à température ambiante, sous argon, en présence de 4-méthoxyphénol (100 mg, 0,8 mmol). Après 7 jours de réaction, on sépare le « chlorure de lin » du précipité formé lors de la chloration et on élimine le PCl_3 en excès par évaporation sous vide. Le mélange de chlorure d'acide (70 mL) est stocké sous atmosphère inerte.

IV.12.3. Esters méthyliques du « chlorure de lin »



0,5 mL de « chlorure de lin » sont mis à réagir avec 3 mL de méthanol, à température ambiante. Après 5 minutes, on ajoute 10 mL de chloroforme, puis on ajoute 10 mL de solution aqueuse saturée de NaHCO_3 . On lave la phase organique à l'eau jusqu'à ce qu'elle ait un pH neutre. Après séchage de la phase organique sur MgSO_4 et évaporation du solvant, le mélange d'esters méthyliques est analysé par CPG et les quantités relatives des divers esters méthyliques d'acide gras sont déterminées.

IV.12.4. Esters « liniques » de cellulose



R = H

ou CH₃-(CH₂)₁₄-C=O

ou CH₃-(CH₂)₁₆-C=O

ou CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-C=O

ou CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-C=O

ou CH₃-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-C=O

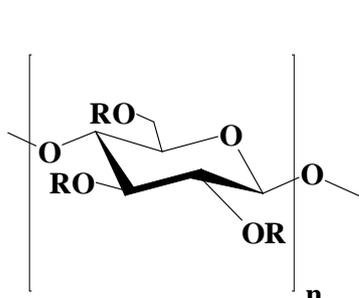
1,5 g de DMAP (6,15 mmol, 1 éq.) sont dissous dans 50 mL de solution de cellulose (1 g, 6,15 mmol), puis on ajoute 12 mL (11,3 g) de « chlorure de lin ». la réaction a été activée selon deux méthodes :

- Par chauffage classique, à 50°C, sous agitation pendant 2 heures.
- Sous irradiation micro-ondes dans un four domestique, pendant 2 minutes, à une puissance moyenne de 180 W (par impulsions de 700 W).

L'ester « linique » de cellulose est purifié par la méthode précipitation/dissolution en utilisant du méthanol et du chloroforme respectivement. Après purification, l'ester est redissous dans du chloroforme et est mis en casting. Il est caractérisé par analyse en CPG après transestérification et par volumétrie (calcul de DS après saponification).

IR : 3368 cm⁻¹ (OH), 1649 cm⁻¹ (C=C), 2922 et 2848 cm⁻¹ (CH₂), 1741 cm⁻¹ (C=O), 720 cm⁻¹ (C-H éthylénique des alcène Z).

IV.12.5. Esters mixtes lauriques/« liniques » de cellulose



R = H

ou CH₃-(CH₂)₁₀-C=O

ou CH₃-(CH₂)₁₄-C=O

ou CH₃-(CH₂)₁₆-C=O

ou CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-C=O

ou CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-C=O

ou CH₃-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-C=O

1,5 g de DMAP (6,15 mmol, 1 éq.) sont dissous dans 50 mL de solution de cellulose (1 g, 6,15 mmol), puis on ajoute un mélange homogène de chlorure d'acide laurique (7,2 à 10 mL, 30,8 à 43,2 mmol, 5 à 7 éq.) et de « chlorure de lin » (0,5 à 3 mL). La réaction a été activée chauffage classique, à 50°C, sous agitation pendant 2 heures. L'ester mixte laurique/« linique » de cellulose est purifié par la méthode précipitation/dissolution en utilisant du méthanol et du chloroforme respectivement. Après purification, l'ester est redissous dans du chloroforme et est mis en casting. Il est caractérisé par analyse en CPG après transestérification et par volumétrie (calcul de DS après saponification).

IR : 3368 cm⁻¹ (OH), 1649 cm⁻¹ (C=C), 2922 et 2848 cm⁻¹ (CH₂), 1741 cm⁻¹ (C=O), 720 cm⁻¹ (C-H éthylénique des alcènes Z).

Annexe

Spectres RMN ¹H des esters lauriques (a), ω-undécyléniques (b) et mixtes laurique/ω-undécylénique (c).

